



# Synthèse de chromophores absorbant dans le proche infrarouge : applications à l'optique non-linéaire aux fréquences des télécommunications

Pierre-Antoine Bouit

## ► To cite this version:

Pierre-Antoine Bouit. Synthèse de chromophores absorbant dans le proche infrarouge : applications à l'optique non-linéaire aux fréquences des télécommunications. Chimie organique. Ecole normale supérieure de Lyon, 2008. Français. NNT : . tel-01121911

**HAL Id: tel-01121911**

**<https://hal-univ-rennes1.archives-ouvertes.fr/tel-01121911>**

Submitted on 3 Mar 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 478

N° attribué par la bibliothèque : 07ENSL0 478

# **THÈSE**

*en vue d'obtenir le grade de*

***Docteur de l'Université de Lyon - Ecole Normale Supérieure de Lyon***

***Spécialité : Chimie***

***Laboratoire de Chimie***

***Ecole Doctorale de CHIMIE***

*présentée et soutenue publiquement le 30/09/08*

*par Pierre-Antoine Bouit*

---

***Synthèse de chromophores absorbant dans le proche infrarouge :  
applications à l'optique non-linéaire aux fréquences des télécommunications***

---

*Directeur(s) de thèse : Madame Chantal ANDRAUD  
Monsieur Olivier MAURY*

*Après avis de : Madame Muriel HISSLER, Membre/Rapporteur  
Monsieur Marc SALLE, Membre/Rapporteur*

*Devant la commission d'examen formée de :*

*Madame Chantal ANDRAUD Membre  
Monsieur Jacques DELAIRE, Membre  
Monsieur Patrick FENEYROU, Membre /Invité  
Madame Muriel HISSLER, Membre/Rapporteur  
Monsieur Olivier MAURY, Membre  
Monsieur Didier RIEHL, Membre  
Monsieur Marc SALLE, Membre/Rapporteur*

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail de thèse a été financé par la DGA et effectué au sein du laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon, dirigé par Philippe Sautet.*

*Je remercie Muriel Hissler et Marc Sallé pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Didier Riehl pour avoir participé au jury et Jacques Delaire d'avoir présidé ce jury.*

*Je tiens à remercier Chantal Andraud pour avoir dirigé ma thèse. Un grand merci pour tous tes conseils, tes encouragements, ta confiance, ta disponibilité et ta gentillesse.*

*Je remercie également Olivier Maury pour avoir codirigé mes travaux. Merci pour tous tes conseils, pour ton enthousiasme et ta passion communicative. Contrairement à ce que tu crois, quand tu encadres une thèse, tu fais bien plus que « simplement ton job ».*

*Je remercie également Yann Bretonnière, qui en a vu de toutes les couleurs pendant trois ans (mais surtout du vert !), pour ses conseils en synthèse. Je remercie aussi Jean-Christophe Mulatier pour avoir optimisé certaines de mes synthèses.*

*Je remercie Thales qui a proposé ce sujet de thèse et accompagné mes travaux. Je remercie particulièrement Patrick Feneyrou, pour m'avoir initié aux mesures de limitation optique, pour avoir traité l'ensemble des données, pour avoir répondu à toutes mes questions d'ONL et pour avoir participé à mon jury de thèse. Au sein de Thales, je souhaite également remercier Gérard Berginc, Brigitte Loiseaux, Françoise Soyer, Pierre LeBarney et Guillaume Wetzel.*

*Je remercie également Kenji Kamada, pour avoir effectué l'ensemble des mesures d'ADP. Toujours dans le domaine des mesures ONL, je souhaite remercier Isabelle Ledoux et Khuyen Hoang-Thi (mesures de DHL, ENS Cachan) ainsi qu'Alberto Barsella et Alain Fort (mesures EFSH, IPCMS).*

*De nombreuses structures cristallographiques ont été résolues au cours de ces travaux ; le mérite en revient à Loïc Toupet (Université de Rennes) et Christophe Aronica (ENS Lyon / Centre de diffractométrie H. Longchambon).*

*De nombreuses personnes ont été mises à contribution au sein du laboratoire : je tiens à remercier Boris Le Guennic pour avoir effectué de nombreux calculs théoriques (bien plus que ne le laisse penser mon manuscrit) et pour les nombreuses discussions que nous avons eues, Jean-Pierre Dutasta pour ses conseils en RMN, Laure Guy et Alexandre Martinez qui m'ont permis de percer le mystère du TRISPHAT, Belen Albela pour son assistance sur la RPE.*

*Je remercie également Stéphane Parola pour m'avoir initié au procédé sol-gel, au spin coating et pour avoir assisté à ma soutenance.*

*Je remercie également Jérôme Debray, du laboratoire d'Alain Ibanez, pour avoir poli et usiné le sol-gel en question.*

*Je remercie également Stéphane Rigaut pour nous avoir « donné » des complexes de ruthénium et également pour avoir effectué les mesures de (spectro)électrochimie en compagnie d'Emmanuel Di Piazza.*

*Je tiens à remercier chaleureusement Eva Malmström pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à Stockholm pendant trois mois. Merci également pour son soutien durant cette période. Je remercie Robert Westlund pour avoir grandement facilité mon adaptation au labo et à Stockholm en général, et Michael Malkoch pour ses conseils en synthèse de dendrimères. Tack så mycket !*

*Je souhaite également remercier les membres de l'équipe CPO que j'ai côtoyé quotidiennement pendant trois ans. Merci à Florence Darbour, ainsi qu'à Florence Laibe, qui lui a succédé au labo. Tu resteras pour moi un modèle de rigueur dans le travail. Et je compte sur toi pour me tenir au courant des ragots du labo. Merci Anthony, pour tes conseils scientifiques et ta connaissance encyclopédique de l'actualité sportive. Je remercie également Adrien de me sélectionner tous les vendredis dans l'équipe de foot du labo. Par contre je ne remercie pas Christophe de me mettre des raclées au squash (tu verras, avec la nouvelle raquette ça sera plus pareil !). Merci également à Mustapha : man, merci pour ta gentillesse. Enfin, merci à Floriane, Adeline, Wissam, Alex, Cyril, François, Thibault, Julien, Victor et Quentin pour avoir participé à l'aventure CPO (tous canaux confondus)...*

*Merci également Pierre-Loïc, supporter Ly-O-Nnais pour ton abnégation et tes prouesses footballistico-capillaires, et à Antoine le Ch'ti-miste (tout Audruicq compte sur toi...). J'espère que vous me pardonneriez d'avoir abandonné votre bureau.*

*Je remercie aussi Loïc pour avoir été l'indétrônable « Mr convivialité » du laboratoire une année durant. Merci également à Delphine de supporter nos discussions sur le foot à longueur de journées. Merci Stéphanie pour tes conseils sur l'ATG, la rédaction/impression/préparation de pot ainsi que pour m'avoir trouvé un successeur au laboratoire. Merci Christian pour tes dépannages informatiques et ta bonne humeur. Merci également à tous ceux que j'ai côtoyés pendant trois ans au laboratoire à Lyon ou à Stockholm, dans le bureau ou sur le terrain de foot : Steven, Fred, Michael, Mickael, Martine (la recette c'est 500 g de crème de marron, 100 g de beurre et 3 œufs), Gilles, Fayçal, , Nikodem, TB, Philippe M, Elodie, Romain, Pascal (même si tu es un voleur de tasse), Caroline, Camilla (the only swedish rugby fan !), Stacey, My swedish homonym Pier Antoni, Pontus, Daniel, Anna, Linda, Emma.*

*Ces remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont relu mon manuscrit. Si des fautes subsistent, c'est uniquement de ma faute.*

*Une thèse ne se passe pas uniquement au laboratoire. Je remercie remercie donc Audrey, Aurélien et Lilian d'être venus déjeuner régulièrement à Gerland et même jusqu'à Stockholm. Je remercie les potos/raideurs pour les vacances et les soirées qu'on a passées ces trois dernières années (et les prochaines à venir, pourquoi pas en Corse ?). Spéciale dédicace à Sandra et Luccé, qui ont assisté à ma soutenance. Je remercie Guilhem, Jérémie et Kémar d'être venu réchauffer l'hiver suédois. De même pour Tristan, on se refait une bière au Skybar quand tu veux...Merci à mes amis non chimistes qui ont assisté à ma soutenance : Juliette Marminon et David (allez, j'anticipe un peu...), le Dr Thibault Bossy (j'anticipe aussi un peu) et Lilian.*

*Pour faire une bonne thèse, il est indispensable d'être bien entouré. Pour ça, je remercie donc mes parents, mes sœurs, mes grands parents et Sigolène, pour leur soutien et leurs encouragements.*

# **TABLE DES MATIERES**

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES .....	5
INTRODUCTION.....	7
1 INTRODUCTION À L’OPTIQUE NON-LINÉAIRE .....	11
1.1 Réponse d’un matériau à un champ électrique E .....	11
1.1.1 Les interactions non résonnantes.....	12
1.1.2 Les interactions résonnantes.....	12
1.2 La génération de seconde harmonique : effet non-linéaire du second ordre.....	13
1.2.1 Description du phénomène.....	13
1.2.2 Historique de la génération de seconde harmonique.....	13
1.2.3 Importance de la symétrie de la molécule .....	14
1.2.4 Méthodes expérimentales de quantification de la génération de seconde harmonique.....	14
1.3 L’absorption à deux photons : effet non-linéaire du troisième ordre .....	15
1.3.1 Le phénomène d’absorption à deux photons.....	15
1.3.2 Historique de l’absorption à deux photons.....	15
1.3.3 Données macroscopiques et microscopiques .....	15
1.3.4 Méthodes expérimentales de quantification de l’absorption à deux photons...	16
1.3.5 Importance de la symétrie de la molécule .....	17
1.4 Ingénierie moléculaire pour l’optique non-linéaire du deuxième ordre et exemples d’applications .....	17
1.4.1 Ingénierie moléculaire pour l’optique non-linéaire du second ordre .....	17
1.4.2 Une application de l’optique non-linéaire du second ordre: l’effet électro-optique	21
1.5 Ingénierie moléculaire pour l’absorption à deux photons .....	22
1.6 Applications de l’absorption à deux photons .....	25
1.6.1 Application dans le domaine des matériaux : microfabrication à trois dimensions.....	25
1.6.2 Applications dans le domaine de la biologie.....	26
1.7 Une application particulière : la limitation optique.....	29
1.7.1 Principe de la limitation optique .....	30
1.7.2 Principaux mécanismes de la limitation optique.....	30

1.7.3	Intérêt de l'ADP pour la LO et ingénierie de chromophores .....	33
1.7.4	Caractérisation de la limitation optique et paramètres importants .....	34
2	INGÉNIERIE MOLECULAIRE POUR LA LIMITATION OPTIQUE PAR ABSORPTION A DEUX PHOTONS DANS LA GAMME [1300 - 1600 NM] .....	37
2.1	Limitation optique dans la zone [1300 - 1600 nm] .....	37
2.1.1	Limitation optique par un mécanisme non basé sur l'absorption.....	37
2.1.2	Limitation optique par absorption à trois photons .....	37
2.1.3	Limitation optique par absorption à deux photons.....	40
2.2	Chromophores absorbant linéairement dans le proche infrarouge.....	41
2.2.1	Stratégies d'ingénierie pour déplacer l'absorption linéaire vers l'infrarouge..	41
2.2.2	Les polymères conjugués .....	42
2.2.3	Les composés conjugués cycliques .....	43
2.2.4	Les molécules capto-datives.....	45
2.2.5	Les molécules à charge délocalisée sur une chaîne à nombre impair d'atomes de carbones.....	45
2.2.6	Cas particulier organométallique : les métaux dithiolènes.....	48
2.3	Absorption à deux photons des chromophores absorbant linéairement dans le proche infrarouge .....	49
2.3.1	Les dipôles et les quadripôles.....	49
2.3.2	Les polyméthines.....	51
2.3.3	Les macrocycles .....	53
2.3.4	Composés organométalliques et inorganiques .....	57
2.3.5	Bilan sur l'ADP dans l'IR .....	58
3	LES HEPTAMÉTHINES CYANINES .....	64
3.1	Présentation de la famille de molécules .....	64
3.2	Propriétés caractéristiques des heptaméthines .....	65
3.2.1	Structure caractéristique des cyanines : définition d'une polyméthine idéale .	65
3.2.2	Propriétés optiques des cyanines et définition de la limite cyanine.....	66
3.2.3	Effet sur l'absorption des modifications de structure moléculaire.....	67
3.2.4	Propriétés optiques non-linéaires et limitation optique.....	68
3.3	Synthèse d'heptaméthines : étude bibliographique .....	69
4	SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES D'HEPTAMÉTHINES.....	72
4.1	Stratégie de synthèse .....	72

4.2	Synthèse d'une famille de chloro-heptaméthines.....	73
4.2.1	Synthèse des synthons de départ .....	73
4.2.2	Synthèse de cyanines symétriques .....	74
4.2.3	Synthèse de composés dissymétriques .....	80
4.2.4	Propriétés optiques des chloro-heptaméthines cyanines .....	85
4.3	Modifications moléculaires sur une famille de chloro-heptaméthines.....	87
4.3.1	Substitution de l'atome de chlore central des chloro-heptaméthines .....	87
4.3.2	Propriétés optiques des chromophores synthétisés .....	91
4.4	Fonctionnalisation de cyanines: vers les matériaux moléculaires.....	95
4.4.1	Synthèse de cyanines substituées par des groupements hydroxy.....	95
4.4.2	Synthèse de cyanines portant un dendron .....	97
5	PROPRIÉTÉS OPTIQUES NON-LINÉAIRES DES CYANINES SYNTHÉTISÉES.	106
5.1	Optique non-linéaire du second ordre .....	106
5.1.1	Mesure de l'hyperpolarisabilité par diffusion harmonique de la lumière .....	106
5.1.2	Expériences d'EFISH .....	109
5.2	Optique non-linéaire du troisième ordre : absorption à deux photons .....	110
5.2.1	Le Z-scan : généralités et quantification de l'incertitude.....	111
5.2.2	Influence du type de cyanine.....	113
5.2.3	Effet de la substitution.....	115
5.2.4	Cas de la cyanine supramoléculaire [DD][AA] .....	116
5.3	Limitation optique .....	118
5.3.1	Dispositif expérimental .....	118
5.3.2	Courbes expérimentales et interprétation du phénomène .....	119
5.3.3	Discussion et bilan .....	125
6	RELATION STRUCTURE/PROPRIETES D'UNE FAMILLE D'HEPTAMETHINES : EFFET DU CONTRE-ION .....	129
6.1	Etude détaillée de l'heptaméthine 7a[Br] dissymétrique à l'état solide.....	129
6.1.1	Etude de la structure cristallographique .....	129
6.1.2	Etude en solution.....	132
6.2	Influence de la nature de l'anion sur la structure et les propriétés de 7a .....	134
6.2.1	Synthèse des composés avec les autres anions.....	134
6.2.2	Influence de l'anion sur l'UV.....	135
6.2.3	Influence de l'anion sur la structure .....	137
6.3	Discussion .....	139

6.4	Application aux matériaux .....	142
7	SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES NON-LINÉAIRES D'AZA - DIPYRROMETHENES DE BORE .....	146
7.1	Présentation de la famille de molécules .....	146
7.1.1	Généralités.....	146
7.1.2	Propriétés optiques linéaires et non-linéaires.....	148
7.1.3	Synthèse : étude bibliographique .....	150
7.2	Synthèse .....	151
7.2.1	Stratégie de synthèse .....	151
7.2.2	Résultats expérimentaux .....	151
7.2.3	Propriétés optiques linéaires.....	154
7.3	Propriétés optiques non-linéaires .....	156
7.3.1	Mesure d'absorption à deux photons .....	156
7.3.2	Limitation Optique .....	158
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	162
	REFERENCES.....	166
	PARTIE EXPERIMENTALE.....	174
	DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.....	212
	ANNEXE I .....	220
	ANNEXE II.....	222
	ANNEXE III .....	224
	ANNEXE IV .....	234



## ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

ADP	Absorption à deux photons
AE	Acétate d'éthyle
AEE	Absorption à l'état excité
ATP	Absorption de Trois Photons
Bn	Benzyle
Bodipy	Dipyrrrométhène de bore
cat.	catalytique
CuAAC	Réaction de cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre
Cyn	Cynchonidinium
DCC	Dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlorométhane
DHL	Diffusion Harmonique de la Lumière
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	Dimethylsulfoxyde
EFISH	Electric Field Induced Second Harmonic
EO	Electro-Optique
eq.	Équivalent
Et	Ethyle
fs	femtoseconde
GM	Göppert-Mayer ( $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ )
GSH	Génération de seconde harmonique
Hex	Hexyl
IR	Infrarouge
QD	Quantum Dot
LO	Limitation Optique
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time Of Flight
Me	Méthyle
MPA	acide bis(hydroxyméthyl)propionique
NPP	N-4-nitrophénylprolinol
ns	nanoseconde
ONL	Optique Non-Linéaire
PDT	Thérapie photodynamique
PE	Ether de Pétroel (Petroleum Ether)
Ph	Phényle
PMDETA	N,N,N',N',N-Pentamethyldiethylenetriamine

PMMA	Poly-(méthylméthacrylate)
Py	Pyridine
r	Rendement
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
TA (RT)	Température Ambiante
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyle
TCF	tricyanofurane
Td	Température de décomposition
THF	Tétrahydrofuranne
TPIF	Fluorescence excitée à deux photons
$\Phi$	Rendement quantique de fluorescence
$\alpha_i$	Coefficient d'absorption à i photons
$\beta$	Polarisabilité du deuxième ordre
$\beta^\circ$	Hyperpolarisabilité statique
$\delta$	Déplacement chimique (en ppm)
$\varepsilon$	Coefficient d'absorption molaire (en L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
$\gamma$	Polarisabilité du troisième ordre
$\lambda_{\text{max}}$	Longueur d'onde du maximum de l'absorption linéaire
$\lambda_{\text{em}}$	Longueur d'onde du maximum de l'émission de fluorescence
$\mu$	Moment dipolaire
$\pi$	Système conjugué
$\sigma_{\text{ADP}}$	Section efficace d'absorption à deux photons
$\chi^{(n)}$	Susceptibilité d'ordre n

## **INTRODUCTION**

L'absorption à deux photons (ADP) est un phénomène d'optique non-linéaire (ONL) au cours duquel une molécule passe de son état fondamental à son état excité par l'absorption simultanée de deux photons d'énergie moitié. Depuis sa prédiction dans les années 30, ce phénomène est devenu la base de nombreuses applications dans le domaine des sciences des matériaux (micro fabrication, stockage de mémoire, limitation optique) ou dans celui de la biologie (imagerie de fluorescence, thérapie photodynamique...). [1-3] Toutes ces applications sont optimisées pour des sources lasers émettant dans le visible [400 - 800 nm] ou dans le proche infrarouge (IR) [800 - 1000 nm]. L'équipe « Chimie pour l'Optique » du Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon a participé au développement de ces applications et possède un savoir-faire reconnu dans le domaine de la synthèse de molécules possédant des propriétés d'ADP particulières. [4-8]

Avec le développement des lasers de puissance dans l'IR et notamment aux fréquences des télécommunications [1300 - 1600 nm], l'élaboration de systèmes efficaces en ADP autour de 1500 nm est devenu un enjeu important, notamment dans le domaine de la protection de détecteurs par limitation optique (LO). A l'initiative du groupe Thales Research & Technology, la synthèse de chromophores efficaces en ADP à 1500 nm en vue d'applications en limitation optique a donc été envisagée, en collaboration avec l'équipe « Chimie pour l'Optique ». Alors que le nombre d'études relatives à ce type de propriétés était quasiment nul au moment où cette thèse a démarrée, cette thématique semble être actuellement en plein essor. Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent donc dans le cadre de l'étude des propriétés ONL de molécules organiques dans cette nouvelle gamme spectrale. Plus largement, ces travaux participent au regain d'intérêt pour l'étude des relations structure/propriétés des chromophores absorbant linéairement dans le proche IR, qui sont des composés très utilisés, notamment dans le domaine biomédical en raison de leur absorption/émission dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques. [9,10]

Cette thèse, divisée en trois parties, est constituée de sept chapitres.

Le premier chapitre est une introduction à l'ONL. Il en présente les principaux phénomènes et plus particulièrement la génération de seconde harmonique et l'ADP. Afin de décrire le cadre général dans lequel se situent ces travaux, différentes applications de ces deux phénomènes seront présentées ; la limitation optique, qui est la principale application visée par cette thèse sera étudiée plus en détail. Tout ce premier chapitre a été écrit avec l'approche du chimiste moléculaire, et ne constitue donc pas une étude détaillée et exhaustive des principes de l'ONL. Après cette présentation générale, le deuxième chapitre est constitué d'une étude bibliographique la plus

exhaustive possible des chromophores absorbant à deux photons aux fréquences des télécommunications [1300 - 1600 nm]. En se basant sur des critères de simplicité de synthèse et de fonctionnalisation, nous avons donc décidé de nous intéresser à une première famille de molécules qui nous semblait prometteuse : les cyanines.

La deuxième partie de cette thèse est donc consacrée à l'étude des cyanines, au cours de quatre chapitres distincts. Tout d'abord une présentation de ces molécules possédant une charge délocalisée sur un nombre impair de carbones sera effectuée. Ensuite, la synthèse de ces composés sera décrite, avec une partie sur la synthèse de cyanines portant des dendrons, relatives à des travaux que j'ai menés pendant trois mois au sein du laboratoire KTH Fibre & Polymer Technology à Stockholm. L'étude des propriétés optiques linéaires de l'ensemble de ces composés est intégrée dans cette partie « synthèse », dans la mesure où l'optimisation de la longueur d'onde dans la gamme [700 - 900 nm] a été la ligne directrice de tous nos choix stratégiques en terme d'ingénierie moléculaire. Les propriétés ONL des composés synthétisés ont ensuite été étudiées : tout d'abord les propriétés ONL du second ordre, puis les propriétés d'ADP et la LO. Enfin, la partie consacrée aux cyanines se termine par une étude plus fondamentale sur l'influence du contre-ion sur la structure et les propriétés de ces composés cationiques. A travers ces trois chapitres (synthèse, propriétés ONL, rôle du contre-ion sur l'activité optique), c'est toute une étude sur les relations structure/propriétés des cyanines qui a été réalisée.

La dernière partie correspond à la synthèse et l'étude des propriétés d'ADP des dipyrrométhènes de bore, qui sont une autre famille de chromophores. Contrairement aux cyanines, ces composés ont très peu été étudiés pour les propriétés ONL. Les résultats préliminaires obtenus avec cette approche ouvrent des perspectives intéressantes.

# PARTIE I

---

# 1 INTRODUCTION À L'OPTIQUE NON-LINÉAIRE

L'objectif de cette thèse est la synthèse de molécules possédant des propriétés optiques non-linéaires (ONL) particulières. Ce premier chapitre constitue une introduction aux principaux phénomènes ONL, en se basant sur quelques équations fondamentales. Le but de cette première partie est donc de définir des notions et des paramètres qui seront étudiés au cours de cette thèse, et de donner quelques clés pour comprendre la relation structure – activité ONL des molécules étudiées. Cette partie ne constitue pas une étude détaillée et exhaustive des principes de l'ONL, mais se veut une base de travail pour le chimiste moléculaire. Un certain nombre d'ouvrages présente ces phénomènes de façon plus détaillée.[11-13]

## 1.1 Réponse d'un matériau à un champ électrique E

Lorsqu'un milieu diélectrique est traversé par une onde lumineuse, le champ électrique oscillant qui lui est associé provoque une modification de la distribution de charges. Il en résulte une déformation du nuage électronique qui induit au niveau moléculaire une polarisation électronique  $\mu$  (moment dipolaire) dont l'amplitude varie avec le champ local selon le développement limité suivant :

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (1)$$

où  $\mu_0$  est le moment dipolaire permanent,  $\alpha$  la polarisabilité linéaire,  $\beta$  et  $\gamma$  les polarisabilités du 2<sup>e</sup> et du 3<sup>e</sup> ordre.

Au niveau macroscopique, ce phénomène se traduit par une polarisation P :

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (2)$$

$P_0$  est la polarisation permanente,  $\chi^{(1)}$  la susceptibilité linéaire,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  les susceptibilités magnétiques du deuxième, troisième ordre...

Il est important de noter que les termes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et les  $\chi^{(i)}$  sont des tenseurs et non des scalaires.

Lorsque le champ électrique est faible par rapport aux forces de cohésion inter atomiques (environ  $10^{10} \text{ V.cm}^{-1}$ , ce qui correspond à une fluence de  $100 \text{ GW.cm}^{-2}$ ), seul le terme  $\alpha$  (respectivement  $\chi^{(1)}$ ) est significatif; la réponse du matériau est alors proportionnelle au champ appliqué : c'est le domaine de l'optique linéaire. En revanche, lorsque le champ électrique est intense (irradiation laser par exemple), les termes d'ordre supérieur ne peuvent plus être négligés : c'est le domaine de l'optique non-linéaire.

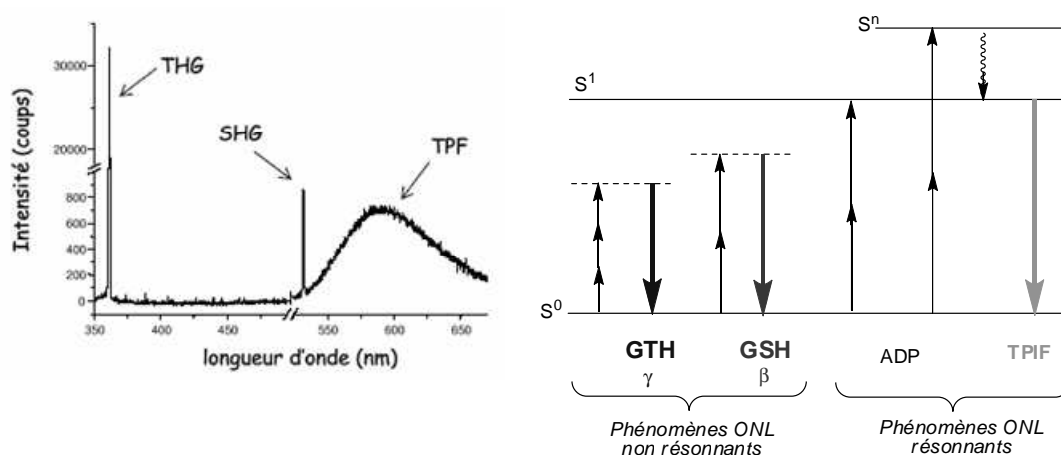
Deux grandes catégories d'interactions peuvent alors être envisagées, selon la longueur d'onde du faisceau incident : les interactions résonnantes et les interactions non résonnantes. Ces deux grands types d'interactions sont résumés Figure 1.

### 1.1.1 Les interactions non résonnantes

Les interactions non résonnantes peuvent avoir lieu quelle que soit la longueur d'onde du faisceau incident et donnent naissance aux phénomènes de génération de seconde et de troisième harmonique (GSH et GTH) qui résultent de la réponse (non-linéaire) du nuage électronique moléculaire associé au rayonnement électromagnétique. On parle d'interactions non résonnantes car les phénomènes ont lieu hors absorption (Figure 1).

### 1.1.2 Les interactions résonnantes

Selon la longueur d'onde du laser incident, certains états excités de la molécule peuvent être peuplés par absorption simultanée de plusieurs photons. L'absorption à deux photons (ADP) est un de ces phénomènes (Figure 1). La grandeur représentative de ce phénomène est associée au coefficient  $\gamma$ , dans l'équation (1). A partir de ce niveau excité, il est possible d'utiliser toutes les propriétés photophysiques classiques, comme la luminescence par exemple.



**Figure 1 : schéma de principe de l'ONL et déconvolution spectrale des phénomènes principaux.**

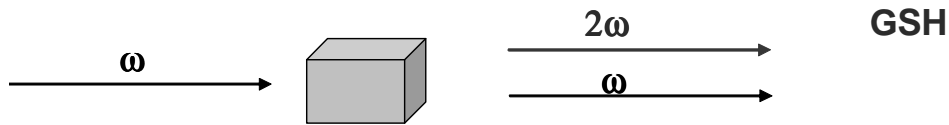
Après cette brève présentation des principales notions d'ONL, nous allons maintenant approfondir l'étude de certains phénomènes particuliers, la GSH et surtout l'ADP, qui seront étudiés au cours de cette thèse.



## 1.2 La génération de seconde harmonique : effet non-linéaire du second ordre

### 1.2.1 Description du phénomène

Lorsqu'un faisceau laser de pulsation  $\omega$  traverse un matériau non-linéaire possédant une polarisabilité du 2<sup>e</sup> ordre non nulle, une onde de pulsation  $2\omega$  apparaît : c'est la génération de seconde harmonique.



**Figure 2 : représentation schématique de la GSH par un milieu non-linéaire**

Par exemple, un faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda = 1064$  nm (IR) induit dans certains matériaux un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm (vert).

La GSH est un phénomène de diffusion instantanée sans échange d'énergie : c'est un phénomène non résonnant, il n'y a pas peuplement d'un état excité. Le rayonnement émis étant monochromatique (comme le laser incident), on parle également de phénomène cohérent. L'ONL du second ordre est quantifiée par le coefficient  $\beta$  de l'équation (1) (ou par sa projection sur le moment dipolaire  $\mu\beta$ ).

Afin de comparer les molécules entre elles, la valeur de l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  est souvent préférée au paramètre  $\beta$ :

$$\beta_0 = \beta \left( 1 - 4 \left( \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\text{inc}}} \right)^2 \right) \left( 1 - \left( \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\text{inc}}} \right)^2 \right) \quad (3)$$

Comme le montre l'équation (3),  $\beta_0$  est la limite de  $\beta$  lorsque la longueur d'onde incidente  $\lambda_{\text{inc}}$  tend vers l'infini. Ce paramètre permet de s'affranchir de la longueur d'onde du faisceau incident.

### 1.2.2 Historique de la génération de seconde harmonique

La GSH fut pour la première fois mise en évidence en 1961 par Franken sur des cristaux de quartz.[14] Depuis, ce phénomène d'ONL a été très utilisé pour le doublage de fréquence des lasers pulsés afin d'obtenir des longueurs d'ondes plus courtes. Par la suite, la GSH fut également observée sur des cristaux organiques dérivés de la para-nitroaniline.[15] En 1974, Hellwarth fut le premier à intégrer la GSH dans un microscope optique.[16] Plus récemment, ce concept a été mis

en œuvre dans des équipements d'imagerie moderne, dans des sources lasers et pour des applications en optoélectronique.

### 1.2.3 Importance de la symétrie de la molécule

Les propriétés ONL du 2<sup>e</sup> ordre d'une molécule sont sensibles à la symétrie de cette dernière. En effet, si on suppose que la molécule est centrosymétrique, alors la polarisation est une fonction impaire du champ électrique et si on applique cette propriété à (1):

$$\begin{aligned}\mu(E) &= -\mu(-E) \\ \Rightarrow \beta &= 0\end{aligned}$$

L'hyperpolarisabilité d'une molécule centrosymétrique est donc nulle.

De manière générale, le tenseur représentant la polarisabilité du second ordre  $\beta$  est la somme d'un terme dipolaire ( $J = 1$ ) et d'un terme octupolaire ( $J = 3$ ) :

$$\beta = \beta_{J=1} + \beta_{J=3} \quad (4)$$

Pour les molécules purement octupolaires, la contribution  $\beta_{J=1}$  est nulle.

### 1.2.4 Méthodes expérimentales de quantification de la génération de seconde harmonique

Comme le montre l'équation (1), le paramètre qui quantifie l'ONL du second ordre au niveau moléculaire est l'hyperpolarisabilité  $\beta$ .

Deux méthodes expérimentales permettent d'accéder à ce paramètre :

- La diffusion harmonique de la lumière (DHL) est une expérience qui permet de mesurer l'intensité de la lumière diffusée à la longueur d'onde  $\lambda/2$  par une solution traversée par un laser de longueur d'onde incidente  $\lambda$ . [17,18] Cette mesure permet d'obtenir le module du tenseur  $\beta$ . Lorsqu'elle est effectuée en présence de lumière polarisée, cette expérience permet de déterminer les composantes non diagonales  $\beta_{ijk}$  de  $\beta$ . [19]
- L'expérience EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic) est la mesure de génération de seconde harmonique induite sous champ électrique. [20] Cette mesure donne accès à la valeur de  $\mu\beta$  : il s'agit de la projection de  $\beta$  sur le moment dipolaire de la molécule, qui est orientée par un champ électrique. Cette méthode est uniquement applicable dans le cas des molécules neutres possédant un moment dipolaire.

## 1.3 L'absorption à deux photons : effet non-linéaire du troisième ordre

### 1.3.1 Le phénomène d'absorption à deux photons

L'absorption à deux photons (ADP) consiste en l'absorption simultanée de deux photons (de même fréquence  $\omega$  ou de deux photons de fréquence différente  $\omega_1$  et  $\omega_2$ ) par l'intermédiaire d'un état virtuel.

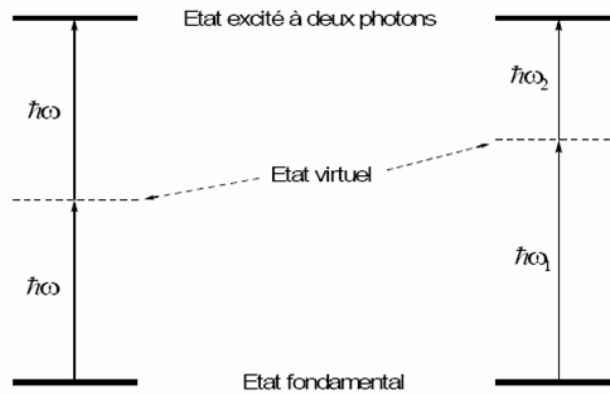


Figure 3 : processus d'ADP dégénéré (à gauche) et non dégénéré (à droite).

### 1.3.2 Historique de l'absorption à deux photons

Après avoir été prédite dès 1931 par M. Göppert-Mayer sur la base de la théorie des quantas, l'ADP ne fut observée que dans les années 60, avec l'avènement des sources lasers pulsées: Kaiser et Garreth ont observé une fluorescence bleue dans des cristaux inorganiques excités à 694 nm.[21] Depuis, l'ADP a été utilisée dans de nombreuses applications, qui seront décrites au paragraphe 1.6.

### 1.3.3 Données macroscopiques et microscopiques

Au niveau macroscopique, l'ADP est décrite par l'introduction d'un coefficient d'absorption non-linéaire  $\alpha$ . Ainsi, la variation de l'intensité  $I$  d'un faisceau lumineux qui se propage selon une direction  $z$  à travers un milieu absorbant à deux photons est donnée par l'équation :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 \quad (5)$$

avec  $\alpha_1$  : coefficient d'absorption linéaire,  $\alpha_2$  : coefficient d'absorption à deux photons (en  $\text{cm.MW}^{-1}$ )

Pour un faisceau présentant un profil temporel rectangulaire et un profil spatial gaussien, dans le cas d'un matériau transparent à un photon ( $\alpha_1 = 0$ ), l'équation devient :

$$I = \frac{1}{L\alpha_2} \ln(1 + I_0 L \alpha_2) \quad (6)$$

avec  $I_0$  : intensité du faisceau incident,  $L$  : épaisseur de l'échantillon

Au niveau moléculaire, l'ADP est quantifiée par la section efficace ( $\sigma_{ADP}$ ). Cette grandeur est reliée au coefficient  $\alpha_2$  par l'équation :

$$\sigma_{ADP} = \frac{h\nu}{N_0} \alpha_2 = \frac{h\nu}{N_a d_0 10^{-3}} \alpha_2 \quad (7)$$

avec  $h\nu$  : énergie du photon incident,  $N_0$  : densité moléculaire en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $N_a$  : nombre d'Avogadro,  $d_0$  : concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$

$\sigma_{ADP}$  s'exprime en  $\text{cm}^4.\text{s}$ , mais, pour des raisons pratiques, l'unité couramment utilisée est le Göppert-Mayer (GM) où  $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4.\text{s}$

Pour faire le lien au niveau macroscopique avec l'équation (2), il a été démontré que l'ADP, qui est un phénomène du troisième ordre, est régie par la partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre  $\text{Im}(\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega))$  et le coefficient d'ADP lui est proportionnel selon la relation :

$$\alpha_2 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{\epsilon_0^2 n^2 c^2} f^4 \text{Im}[\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)] \quad (8)$$

avec  $f$  : facteur de champs local,  $n$  : indice de réfraction du milieu

De plus, dans le cas de molécules en solution isotrope,  $\chi^{(3)}$  et  $\gamma$  sont reliés par la relation suivante :

$$\chi_{iiii}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = \frac{N_0}{5\epsilon_0} \gamma_{iiii}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \quad (9)$$

On peut donc établir la relation entre  $\sigma_{ADP}$  et  $\gamma$  :

$$\sigma_{ADP} = \frac{3}{10} \hbar \frac{\omega^2}{\epsilon_0^2 n^2 c^2} f^4 \text{Im}[\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)] \quad (10)$$

Les différentes méthodes de caractérisations permettent d'accéder à ces paramètres.

#### 1.3.4 Méthodes expérimentales de quantification de l'absorption à deux photons

Une première méthode pour mesurer expérimentalement  $\sigma_{ADP}$  est la transmission non-linéaire : le principe de cette méthode est de mesurer l'intensité lumineuse transmise en fonction de l'intensité

incidente.[22] Alors que ce rapport est constant s'il n'y a pas d'absorption, une déviation est observée dans le cas d'une absorption non-linéaire. Cette méthode permet donc de calculer  $\alpha_2$  et ainsi de remonter au coefficient  $\sigma_{ADP}$  grâce à l'équation (7). Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas de différencier une ADP directe d'une ADP suivie de l'absorption d'un photon depuis un état excité.

La méthode de z-scan est une variante de la méthode de transmission non-linéaire : l'intensité transmise est mesurée en fonction d'une coordonnée  $z$  définie comme la distance au point focal. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de mesurer séparément la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi^3$ . L'équation (10) permet d'obtenir la valeur de  $\sigma_{ADP}$  à partir de  $\text{Im}(\chi^3)$ . [23]

Une autre méthode, largement utilisée, est basée sur la mesure de la fluorescence excitée à deux photons : elle consiste à calibrer un spectre d'excitation et donc à obtenir le produit  $\sigma_{ADP}\phi$  où  $\phi$  est le rendement quantique de fluorescence. Le désavantage de cette méthode est qu'elle est limitée aux molécules fluorescentes.[24]

### 1.3.5 Importance de la symétrie de la molécule

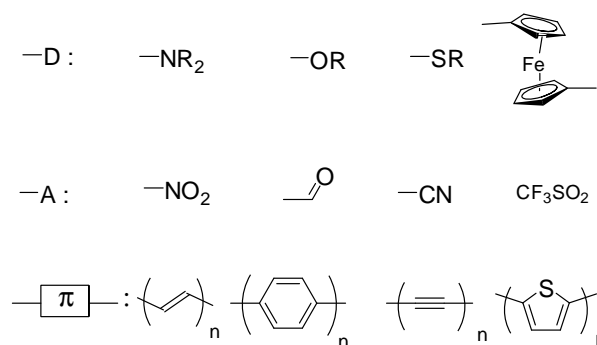
L'ADP met en jeu des règles de sélection différentes de l'absorption linéaire. Dans le cas des molécules centrosymétriques, les transitions permises à deux photons sont interdites à un photon, et vice versa. Par contre, pour les molécules non centrosymétriques, les transitions permises à un photon le sont également à deux photons. On parle alors de recouvrement spectral entre le spectre d'absorption linéaire et le spectre d'ADP.

La symétrie des molécules a donc une influence sur les propriétés d'ADP, mais n'est pas une condition nécessaire comme dans le cas de la GSH.

## 1.4 Ingénierie moléculaire pour l'optique non-linéaire du deuxième ordre et exemples d'applications

### 1.4.1 Ingénierie moléculaire pour l'optique non-linéaire du second ordre

Les premières molécules optimisées afin d'obtenir un fort  $\beta$  ont été les composés possédants des électrons hautement polarisables, c'est-à-dire des composés à fort transfert de charge. Pour cela, un groupement donneur d'électrons (D) est relié à un groupement accepteur (A) par l'intermédiaire d'un pont  $\pi$ -conjugué (on parle de molécules capto-datives ou push-pull) (Figure 4).



**Figure 4 : exemple de groupes donneurs, accepteurs et de transmetteurs  $\pi$ -conjugués**

Afin d'optimiser l'hyperpolarisabilité, une première méthode est d'augmenter la « force » des groupements donneurs et/ou des accepteurs. Pour les polyènes substitués **1.4.d** et **1.4.e** (Figure 5), le renforcement du caractère électroattracteur de l'accepteur permet d'augmenter  $\beta$ . Mais la nature du pont transmetteur est également importante : en effet, un transmetteur non aromatique comme un polyène est plus efficace qu'un cycle aromatique (les électrons aromatiques sont moins polarisables). Dans le cas des dérivés de la para-nitrodimethylaniline (Figure 5),  $\beta$  augmente de  $24 \cdot 10^{-30}$  esu (composé **1.4.b**) à  $131 \cdot 10^{-30}$  esu (composé **1.4.d**) lorsque le nombre de doubles liaisons passe de zéro à trois.[25]

Alors que la présence de doubles liaisons permet d'améliorer la valeur de  $\beta$  par rapport à un cycle aromatique, la stabilité des édifices moléculaires varie en sens inverse. Dans ce cas, un compromis peut être trouvé en alternant les deux types de transmetteurs ou en utilisant des hétérocycles conjugués comme les thiophènes par exemple. De plus, il a été montré que pour un même couple de donneur et d'accepteur, il existe une longueur du pont transmetteur au delà de laquelle les propriétés ONL subissent une saturation.[26] Toute la difficulté de l'ingénierie dipolaire consiste donc à trouver la bonne combinaison donneur/pont transmetteur/accepteur.[4,27]

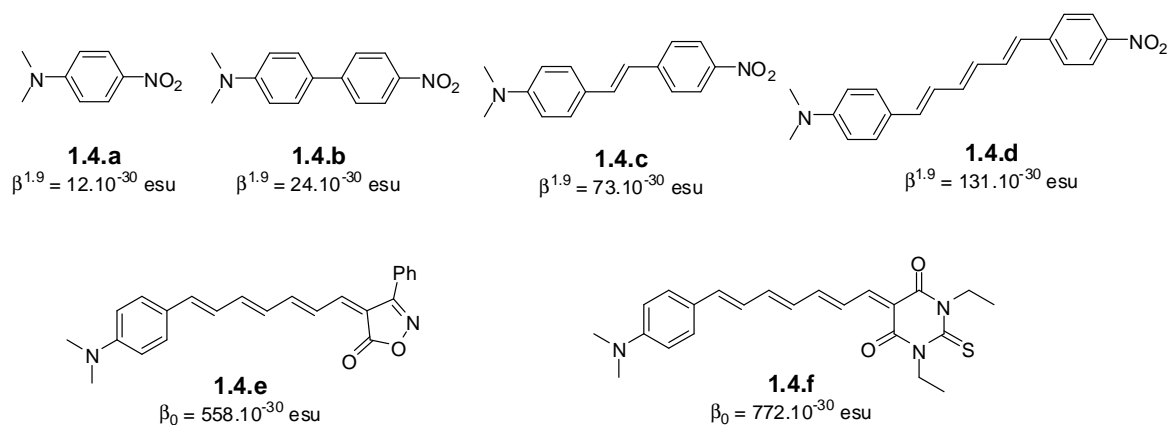


Figure 5 : exemple d'optimisation de  $\beta$  sur une molécule aromatique substituée

Une autre approche pour optimiser les propriétés ONL du second ordre est d'organiser spatialement les transferts de charge pour obtenir une exaltation de leurs effets. Cette approche a aussi pour objectif d'augmenter la densité d'unités actives par molécule. Toute cette ingénierie a été rendue possible dans les années 90 par la découverte de nouvelles symétries actives en ONL du second ordre par Zyss et coll.: il s'agit du développement de l'ingénierie octupolaire pour l'ONL.[28] Les molécules octupolaires sont constituées de dipôles disposés selon certaines symétries particulières (Figure 6). Ces molécules ont un moment dipolaire global nul mais ne sont pas centrosymétriques.

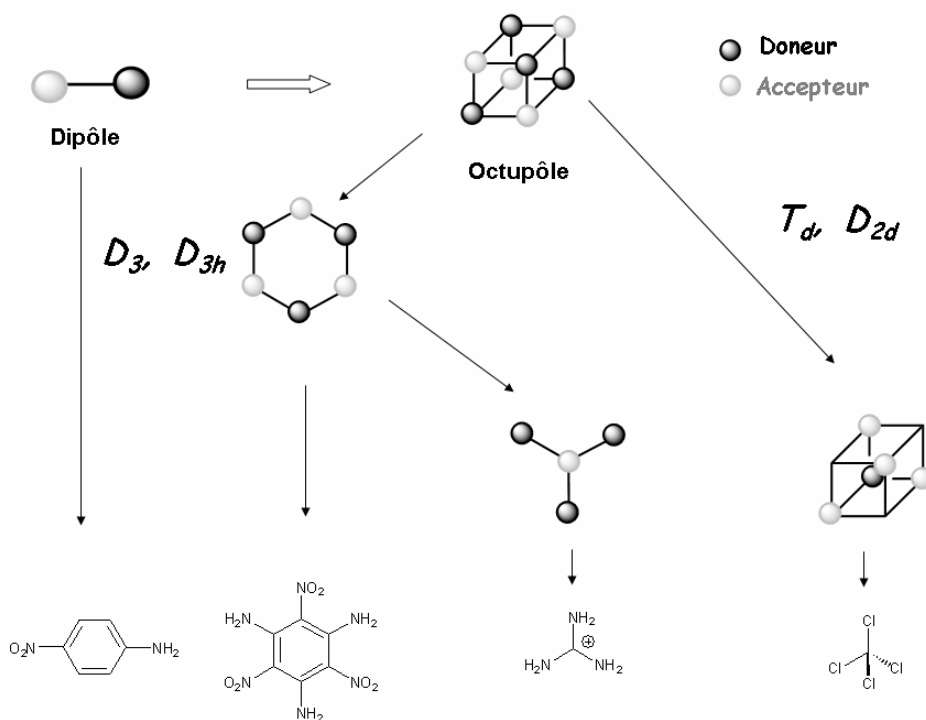
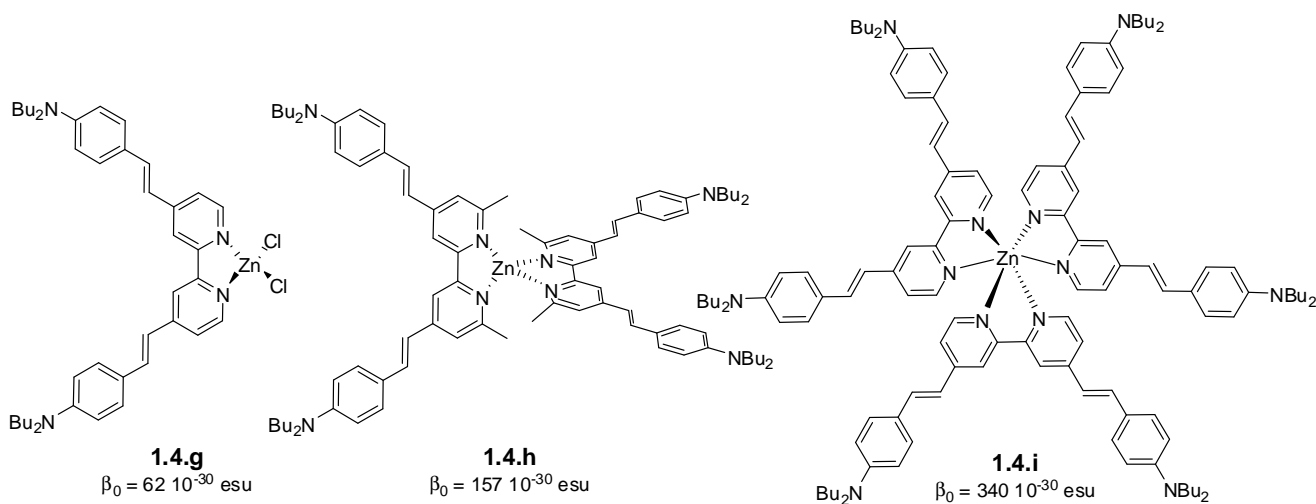


Figure 6 : exemple d'octupôles potentiellement actifs en GSH[28]

L'apport de la chimie de coordination a été considérable en vue de l'obtention de géométries tridimensionnelles. Une étude menée par Sénéchal et coll. sur des complexes de zinc a montré l'intérêt des structures octupolaires pour la GSH.[29] En effet, les auteurs comparent les valeurs de  $\beta_0$  obtenues pour des complexes de zinc de différentes géométries (**1.4.g** dipolaire, **1.4.h** tétraédrique, **1.4.i** octaédrique) et observent une exaltation de l'activité ONL pour les complexes octupolaires (Figure 7). Cette efficacité est attribuée à une organisation tridimensionnelle des transferts de charge plus favorable.

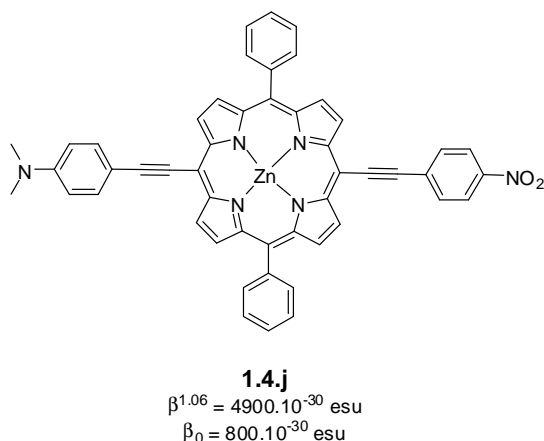


**Figure 7 : optimisation de la GSH de complexes de zinc par changement de symétrie [29]**

La combinaison de ces deux approches (amélioration des transferts de charge intramoléculaires et optimisation géométrique de ces transferts) a permis la synthèse de molécules très efficace pour l'ONL du second ordre comme cela a été détaillé dans de nombreuses revues.[30-32]

Par exemple, le chromophore **1.4.j** (Figure 8) est constitué d'un cœur d'électrons formé d'une porphyrine de zinc, substitué par un système donneur-accepteur. Ce chromophore possède une hyperpolarisabilité  $\beta_{1,06}$  de  $4933 \cdot 10^{-30}$  esu, ce qui en fait un chromophore particulièrement efficace.[33]



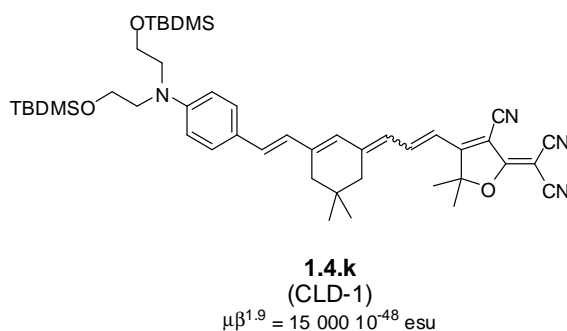


**Figure 8 : exemple de chromophore efficace en génération de seconde harmonique [33]**

#### 1.4.2 Une application de l'optique non-linéaire du second ordre: l'effet électro-optique

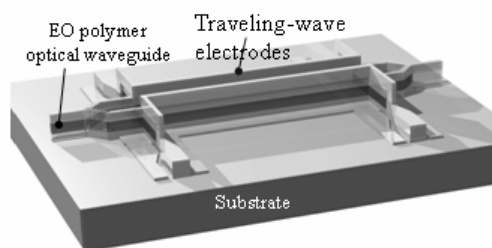
L'effet électro-optique (EO) est basé sur la variation de l'indice de réfraction d'un matériau ONL sous l'effet d'un champ électrique intense (aussi appelé « effet Pockels »). Cette variation a pour conséquence une modification de la phase du laser incident et est reliée au paramètre  $\beta$  de l'équation (1) (respectivement  $\chi^{(2)}$  dans l'équation (2)). Afin d'être orienté sous l'influence d'un champ électrique, un chromophore doit donc posséder un moment dipolaire non nul. Le paramètre qui caractérise l'efficacité d'une molécule pour l'effet EO est alors  $\mu\beta$ , mesuré par EFISH. Au niveau macroscopique, l'effet EO est caractérisé par le coefficient  $r_{33}$ , qui s'exprime en  $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$ .

Le composé le plus efficace pour cette application est **1.4.k** (couramment appelé CLD-1, représenté Figure 9).[34] Ce chromophore est issu de l'approche dipolaire : un groupement donneur est associé à un groupement accepteur puissant (le tricyanofurane, qui sera noté TCF dans la suite). Ces derniers sont reliés par un transmetteur possédant un cycle aromatique, et quatre doubles liaisons dont une est rigidifiée par le cycle isophorone. Ce composé possède un des valeurs de  $\mu\beta$  élevées ( $15\,000 \cdot 10^{-48}$  esu). Un coefficient  $r_{33}$  de  $60 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$  a été mesuré pour un polymère de poly-(methylemethacrylate) (PMMA) dopé avec 30% de CLD-1. Ces valeurs constituent les données de référence pour les matériaux pour l'EO.[34]



**Figure 9 : structure moléculaire du CLD-1 [34]**

La finalité de ce type de matériau est la réalisation d'un modulateur EO, aussi appelé modulateur de Mach-Zender (Figure 10). Ce dispositif est un guide d'onde, constitué de deux branches, dont l'une est soumise à un courant électrique d'amplitude variable. Les interférences créées entre les deux faisceaux lasers (constructives ou destructives) permettent donc de transformer une information électrique en information lumineuse.

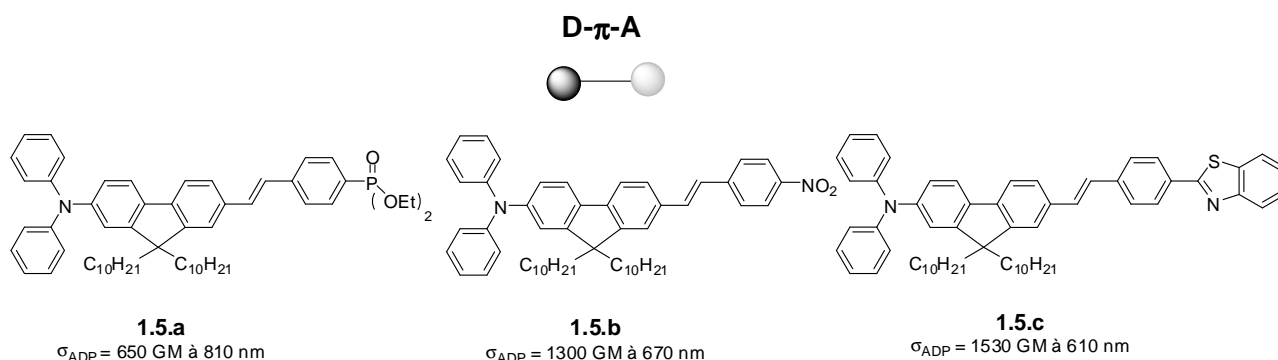


**Figure 10 : modulateur électro-optique**

Il existe également des applications de la GSH dans le domaine de la biologie.[35] Un exemple sera présenté au paragraphe 1.6.2.2.

## 1.5 Ingénierie moléculaire pour l'absorption à deux photons

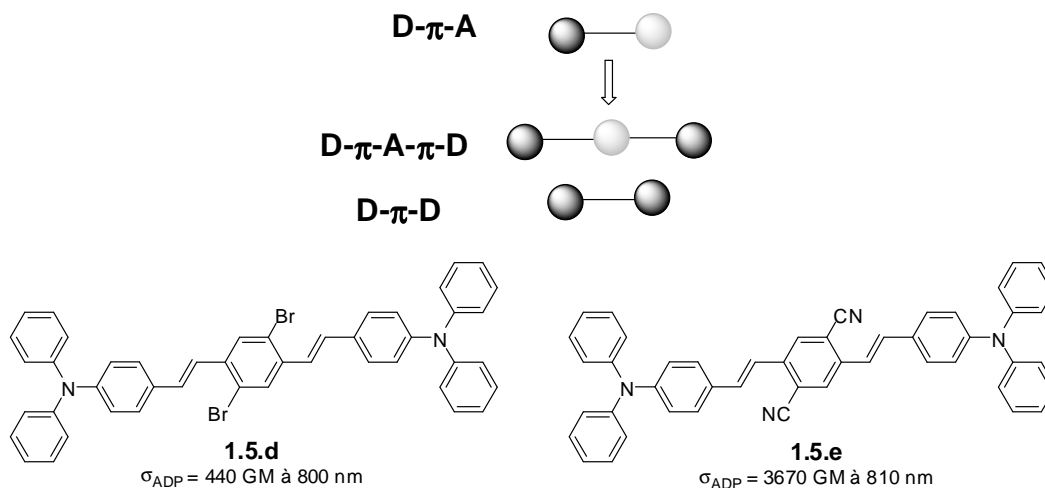
Comme dans le cas des propriétés ONL du second ordre, l'absorption multiphotonique est fortement corrélée au transfert de charge intramoléculaire. C'est pourquoi la conception de molécules efficaces pour l'ADP s'est d'abord articulée autour de la synthèse de composés dipolaires de type D- $\pi$ -A.[36] L'optimisation de  $\gamma$  passe donc par le renforcement des groupements donneurs et accepteurs, l'allongement jusqu'à un certain point des chaînes conjuguées... La Figure 11 illustre l'optimisation de l'ADP d'un dipôle basé sur le motif diphénylaminefluorényle par renforcement du pouvoir électroattracteur de l'accepteur : la section efficace d'ADP passe de 650 GM pour **1.5.a** à 1530 GM pour **1.5.c**. [37]



**Figure 11 : optimisation de l'ADP d'un dipôle par modification de l'accepteur [36]**

Une autre classe de composés organiques a été particulièrement étudiée : les composés quadripolaires, dont la structure moléculaire centrosymétrique est constituée par un cœur central d'électrons délocalisés substitué aux extrémités (par des groupements donneurs ou accepteurs). Ces chromophores, qui possèdent un moment dipolaire nul, sont très efficaces pour l'ADP alors que leur symétrie interdit toute application en GSH. Il peut s'agir de molécules de type A- $\pi$ -A, D- $\pi$ -A- $\pi$ -D...[38]

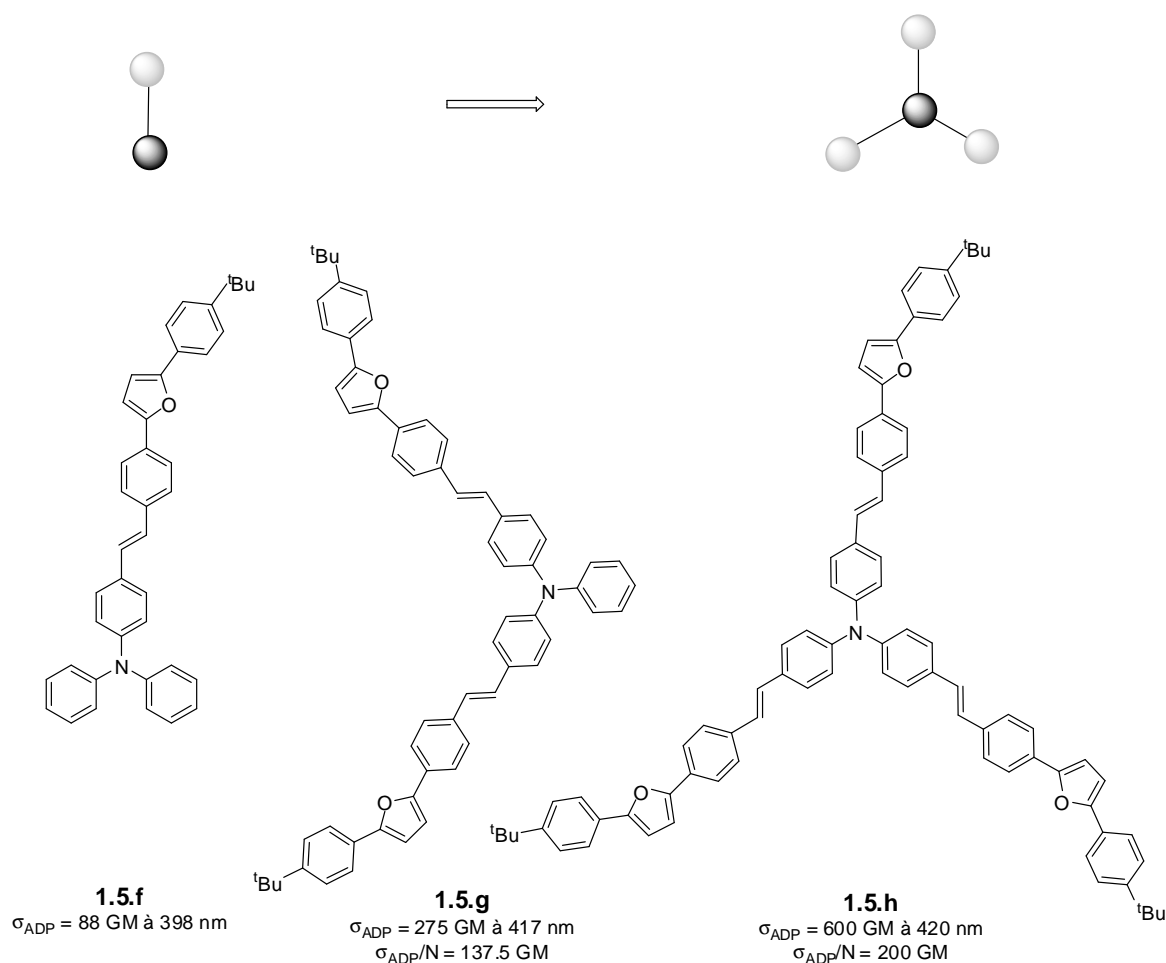
La Figure 12 montre l'optimisation de l'ADP d'un quadripôle par renforcement du transfert de charge intramoléculaire (de l'extrémité de la molécule vers le centre) par modification de l'accepteur central : le remplacement des atomes de brome de **1.5.d** par des groupements cyano (**1.5.e**) permet à la section efficace d'ADP de passer de 440 GM à 3670 GM.[38]



**Figure 12 : optimisation de l'ADP d'un quadripôle [38]**

Les composés substitués octupolaires et branchés ont également fait l'objet de nombreuses études en ADP. Leur structure comporte un cœur donneur ou accepteur d'électrons qui est ramifié par des branches portant des groupements identiques (donneur ou accepteur).

Une exaltation des propriétés d'ADP de la molécule branchée par rapport à son équivalent linéaire a été observée par Prasad et coll.[39] Ainsi, le trimère branché **1.5.h** (Figure 13) présente une section efficace plus de six fois supérieure à celle de son équivalent monomérique **1.5.f**, et non pas trois fois comme dans le cas d'un simple effet additif. Ce phénomène a été interprété comme un couplage électronique entre les différentes branches appelé couplage excitonique. D'autres études ont montré que pour une même structure branchée, le renforcement du transfert de charge sur chaque branche permettait d'améliorer l'ADP.[40,41]



**Figure 13 : optimisation de l'ADP d'une molécule branchée [39]**

Comme dans le cas de la GSH, la combinaison de ces approches (optimisation du transfert de charge et optimisation géométrique) a permis de synthétiser des chromophores particulièrement efficaces, possédant des valeurs de  $\sigma_{\text{ADP}}$  supérieures à 1000 GM. Ces différentes approches d'ingénierie moléculaire ont fait récemment l'objet d'une revue exhaustive.[2]

## 1.6 Applications de l'absorption à deux photons

Ce paragraphe recense quelques unes des applications de l'ADP. La limitation optique, qui est l'application principale des chromophores synthétisés au cours de cette thèse, sera étudiée plus en détail, au cours du dernier paragraphe.

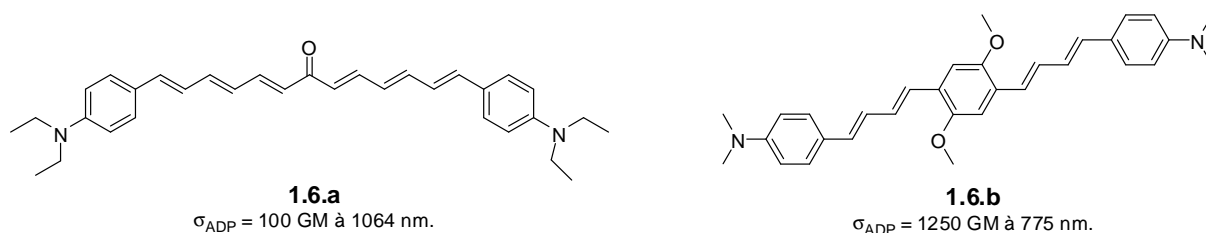
Ces différentes applications tirent profit des principaux avantages de l'ADP :

- instantanéité (de l'ordre de la femtoseconde)
- très grande résolution spatiale ( $1\ \mu\text{m}^3$  environ car l'ADP est confinée au point focal du laser)
- décalage de la longueur d'onde d'excitation qui permet d'accéder à toutes les propriétés photophysiques en utilisant un rayonnement de fréquence deux fois plus faible.

L'ADP est bien entendu une propriété nécessaire pour chaque composé, mais ce n'est pas une propriété suffisante. Chaque application requiert des contraintes particulières (solubilité, stabilité, propriétés photophysiques...). La donnée pertinente pour un chromophore n'est plus uniquement la valeur de  $\sigma_{\text{ADP}}$  mais la combinaison de ses propriétés ONL et de son adéquation structurale à l'application visée. Ce paragraphe vise à montrer comment adapter un chromophore à son application.

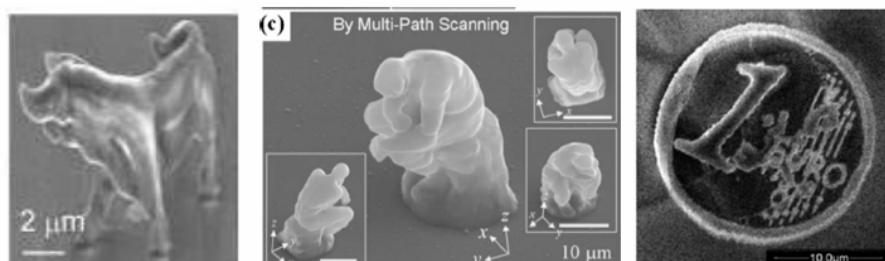
### 1.6.1 Application dans le domaine des matériaux : microfabrication à trois dimensions

La photopolymérisation consiste à amorcer une réaction de polymérisation par irradiation lumineuse d'un chromophore, le photosensibilisateur, ce qui induit la formation de radicaux qui initient la polymérisation. Si l'excitation du chromophore se fait par ADP, la résolution spatiale du phénomène (qui a lieu uniquement au point focal) permet la fabrication en 3D d'objets de petites tailles (quelques microns). C'est le principe de la microfabrication à trois dimensions. Ce procédé possède de nombreuses applications potentielles dans les domaines de la microélectronique, de la biologie (microsystèmes...) ou encore en mécanique des fluides (microcapteurs de viscosité...) et s'inscrit dans le cadre du développement des nanotechnologies. En termes d'ingénierie moléculaire, le chromophore doit posséder une forte section efficace d'ADP mais aussi une fonction chimique qui permet l'initiation, par exemple par formation de radicaux à partir d'amines (Figure 14).



**Figure 14 : chromophores utilisés pour la photopolymérisation initiée à deux photons [42,43]**

Afin de montrer la précision de leur méthode de photopolymérisation, de nombreux auteurs ont illustré leurs travaux avec des objets « artistiques ». A titre d'exemple, on peut citer le taureau de Kawata et coll., le « penseur de Rodin » de K.S.Lee et coll. ou l'euro de Baldeck et coll. (Figure 15).[44-46]



**Figure 15 : micro-objets fabriqués par photopolymérisation initiée à 2 photons [44-46]**

Enfin, cette technologie est également utilisée pour le stockage optique 3D.

### 1.6.2 Applications dans le domaine de la biologie

Les principaux avantages de l'ADP pour la biologie sont la résolution spatiale qui limite les dommages photo-induits et l'utilisation de lasers dans la fenêtre de transparence biologique [700 - 900 nm]. En effet, grâce à l'ADP, ce type d'application n'est pas limité aux chromophores absorbant linéairement dans le proche IR.

#### 1.6.2.1 Photothérapie dynamique

La photothérapie dynamique (photodynamic therapy, PDT) est utilisée pour le traitement des cancers. Le principe de cette technique est d'exciter un photosensibilisateur afin de générer de l'oxygène singulet, qui est cytotoxique.[47] L'absorption de lumière fait passer le chromophore de son état fondamental vers son état excité singulet, qui peut subir un croisement intersystème vers l'état triplet (Figure 16). En présence d'oxygène, il y a un transfert d'énergie triplet-triplet qui génère l'oxygène singulet à l'état excité.

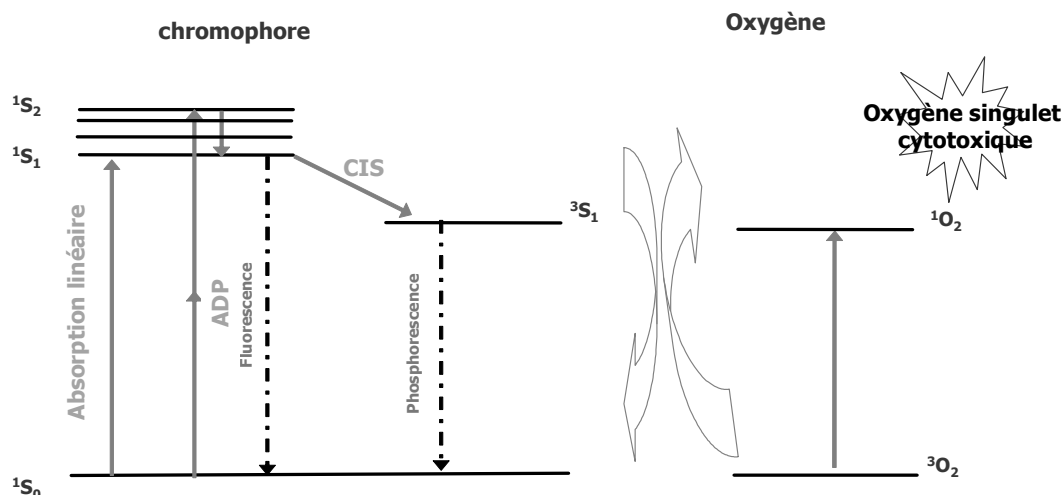


Figure 16 : principe de la PDT

En plus de présenter une forte section efficace d'ADP, le chromophore pour la PDT doit posséder un état triplet stable et susceptible d'induire un transfert d'énergie avec celui de l'oxygène. Pour cela, l'insertion d'atomes lourds (halogènes par exemple) ou de cycles poly aromatiques est une méthode efficace. De plus, le chromophore doit posséder une bonne solubilité dans les milieux biologiques. Deux exemples de chromophores efficaces en PDT excitée à deux photons sont présentés Figure 17. Le greffage de chromophores efficaces en ADP sur des nanoparticules d'or pour la PDT fait actuellement l'objet d'une thèse au laboratoire.[48]

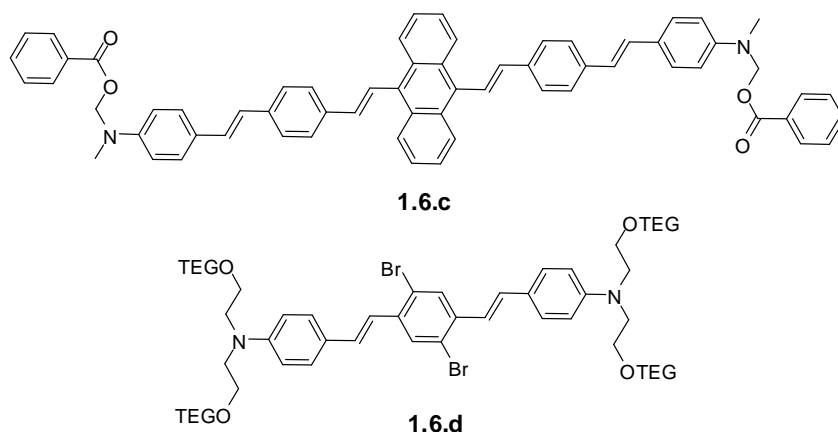


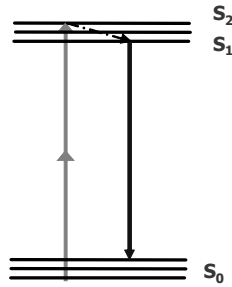
Figure 17 : chromophores synthétisés pour la thérapie photodynamique par ADP [49,50]

#### 1.6.2.2 Microscopie de fluorescence biphotonique

La Microscopie de fluorescence biphotonique est une technologie qui est basée sur l'émission de marqueurs par excitation à deux photons.[47,51] La différence avec la microscopie optique classique vient du fait que l'excitation à deux photons et la fluorescence sont bien séparées en terme de longueur d'onde, ce qui facilite la détection. De plus, la fluorescence est limitée au point

focal du laser, ce qui implique de nombreux avantages (résolution spatiale, dommages photoinduits limités).

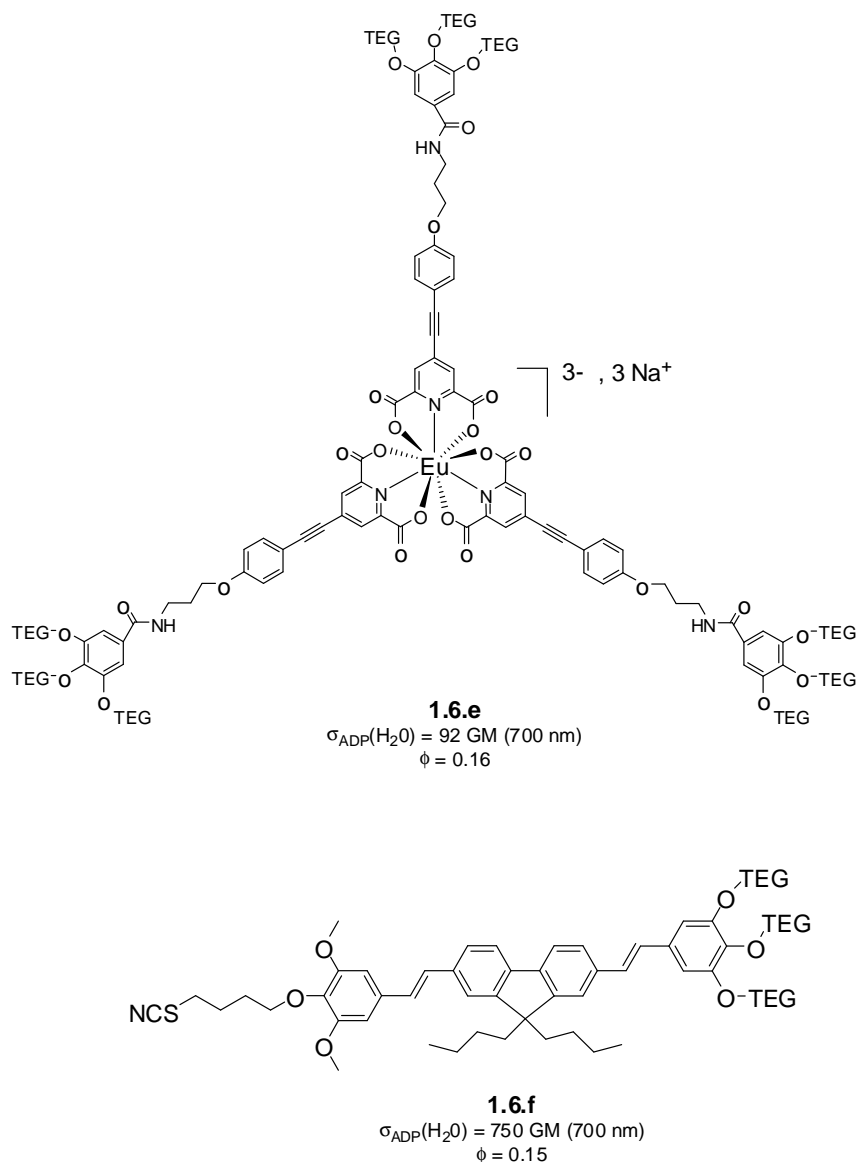
La microscopie de fluorescence biphotonique est devenue une des techniques les plus puissantes dans le domaine de l'imagerie cellulaire en 3D, permettant l'étude des tissus en profondeur, avec une haute résolution spatiale et temporelle.



**Figure 18 : principe de la fluorescence excitée à deux photons**

Une molécule efficace pour la microscopie de fluorescence biphotonique doit donc, en plus d'être efficace en ADP, posséder une solubilité et un rendement quantique de fluorescence suffisant dans les milieux biologiques. Les deux exemples représentés Figure 19 réunissent ces critères.[7,52]





**Figure 19 : exemple de chromophore actifs en TPIF et adaptés au milieu biologique [7,52]**

De plus, cette technique d'imagerie peut être couplée à celle de microscopie par GSH afin de différencier les milieux biologiques en fonction de leur symétrie globale (le signal de GSH étant nul pour un milieu centrosymétrique contrairement à la fluorescence). Cette thématique a fait l'objet de deux thèses successives au laboratoire.[6,53,54]

## 1.7 Une application particulière : la limitation optique

La Limitation Optique (LO) est l'application de l'ADP principalement concernée par cette thèse. Le paragraphe suivant présente donc une étude plus détaillée du phénomène.

### 1.7.1 Principe de la limitation optique

La LO est un processus de protection des détecteurs optiques (yeux, caméras...) contre les illuminations lumineuses intenses comme celles des lasers. Le limiteur optique idéal doit être transparent tant que l'intensité  $I_0$  de la lumière incidente ne dépasse pas un certain seuil  $I_s$ . Au delà de ce seuil, le matériau doit devenir opaque : l'intensité transmise doit être constante et égale à  $I_{\max}$  (Figure 20). Le limiteur optique est choisi tel qu' $I_{\max}$  est inférieur au seuil de dommage du détecteur. Cette technique est largement utilisée pour la protection dans la gamme spectrale du visible.

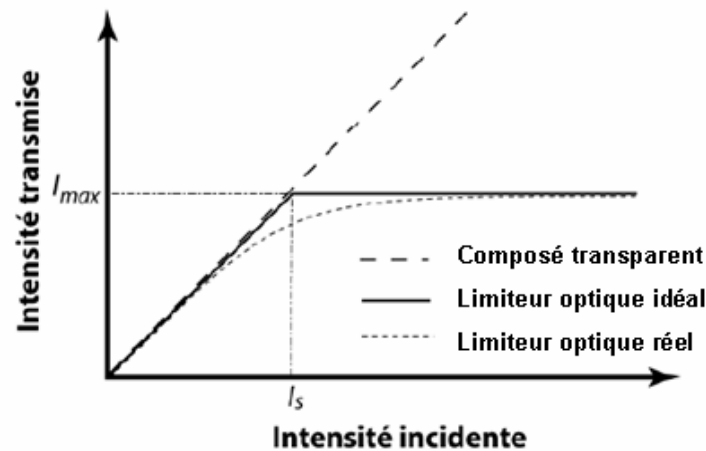


Figure 20 : schéma de principe de la limitation optique

Une courbe de limitation optique peut également être présentée sous forme de courbe de transmission non-linéaire : dans ce cas, l'abscisse est toujours l'intensité incidente et l'ordonnée est alors la transmission (en %) (Figure 22).

### 1.7.2 Principaux mécanismes de la limitation optique

Plusieurs phénomènes peuvent initier la LO. Au cours du paragraphe suivant, un accent particulier sera mis sur les phénomènes basés sur l'absorption.

#### 1.7.2.1 La diffusion non-linéaire

La diffusion non-linéaire repose sur le claquage optique de fines particules induit par laser qui provoque une intense diffusion du faisceau incident. En effet, les particules petites par rapport à la longueur d'onde incidente, diffusent peu le rayonnement. En revanche, lorsque l'intensité incidente dépasse un certain seuil, l'échauffement des particules provoque la formation de bulles de solvant ou la sublimation des particules. Le milieu devient alors fortement diffusant. Les

matériaux les plus utilisés sont les suspensions de noir de carbone ou de nanotubes de carbone.[55,56]

#### 1.7.2.2 La réfraction non-linéaire

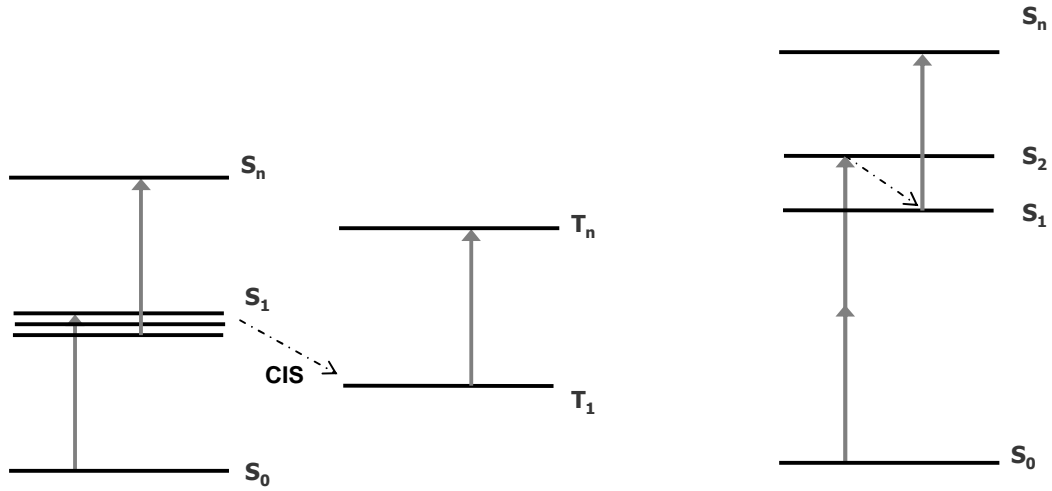
Un comportement de limiteur optique peut également être généré par des milieux non-linéaires qui, au lieu de diffuser la lumière, sont capables de la réfracter. Pour de faibles intensités, il n'y a pas de réfraction par le milieu ; en revanche, un faisceau lumineux intense peut modifier l'indice de réfraction  $n$  du milieu non-linéaire. Ce dernier se comporte comme une lentille et le faisceau est alors défocalisé : le détecteur reçoit donc moins de lumière.

#### 1.7.2.3 L'absorption saturable inverse (ASI)

Le phénomène d'ASI, qui est un phénomène linéaire, se produit lorsque la section efficace d'absorption du premier état excité d'une molécule est supérieure à celle de son état fondamental. On parle d'absorption à l'état excité (AEE). Le modèle à cinq niveaux représenté (Figure 21) permet de rationaliser le phénomène. Les systèmes moléculaires les plus étudiés pour l'ASI sont les métallo-phthalocyanines, les composés organométalliques et les fullerènes. [57-60]

#### 1.7.2.4 L'absorption multiphotonique

L'absorption multiphotonique (et plus particulièrement l'ADP) est un mécanisme très efficace pour la LO. En effet, si l'excitation a lieu à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{ex}}$  qui se situe hors d'une bande d'absorption linéaire mais dans une bande d'ADP, le matériau est totalement transparent à bas flux. Dès que l'augmentation de l'énergie incidente sera suffisante, les phénomènes d'ADP apparaîtront et une partie du signal incident sera absorbée. De plus, une réabsorption depuis l'état excité est également possible (Figure 21), on parle alors d'absorption de trois photons (ATP, voir paragraphe suivant). Dans ce cas, le processus de limitation, initié par ADP, est renforcé par l'AEE. [5,59]



**Figure 21 : schéma de principe de l'ASI (à gauche) et de la LO par ADP (à droite)**

#### 1.7.2.5 Le phénomène d'absorption à l'état excité

Dans le cas d'impulsions courtes (fs), le phénomène de LO peut être expliqué uniquement par le phénomène d'ADP. Dans le cas d'impulsions plus longues (ns), l'absorption non-linéaire peut être décrite comme un processus en deux étapes d'absorption de trois photons (ATP). La première correspond à l'ADP tandis que la seconde consiste en une absorption entre état excité ( $S_1$ - $S_n$ ) pendant la durée de l'impulsion laser (Figure 21).

Afin de décrire ce phénomène, il faut introduire le coefficient d'absorption à trois photons  $\alpha_3$  dans l'équation de propagation de la lumière :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 - \alpha_3 I^3 \quad (11)$$

$\alpha_3$  s'exprime en  $\text{cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$

Dans le cas où l'absorption linéaire est nulle ( $\alpha_1 = 0$ ) et que le phénomène d'ATP est prépondérant par rapport à celui d'ADP ( $\alpha_2 I^2 \ll \alpha_3 I^3$ ), l'équation (11) peut se simplifier :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_3 I^3 \quad (12)$$

Lorsque le temps de vie  $\tau_1$  du premier état excité est plus court que la durée de l'impulsion laser, le coefficient d'ATP s'exprime alors selon l'équation :

$$\alpha_3 = \frac{N}{V} \frac{\sigma_{ADP} \sigma_{AEE} \tau_1}{2(\hbar\omega)^2} \quad (13)$$

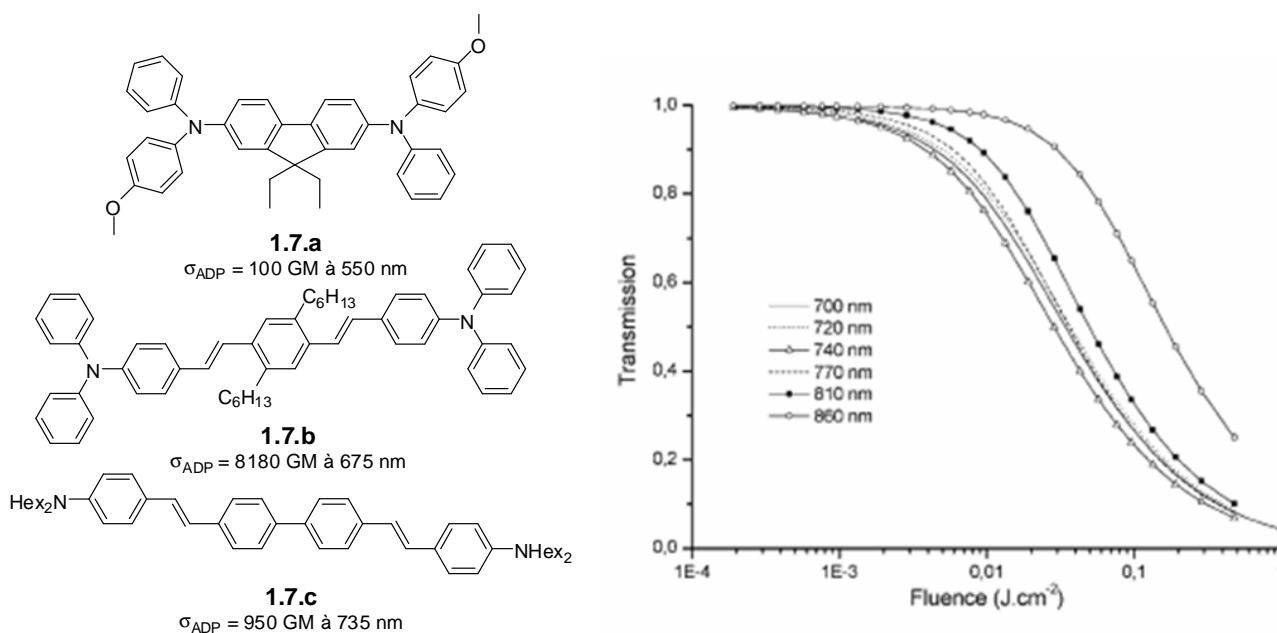
où  $N/V$  est la concentration en chromophore

$\sigma_{\text{AEE}}$  est la section efficace d'absorption à l'état excité

Dans ce cas, l'optimisation de  $\alpha_3$  requiert l'optimisation simultanée du phénomène d'ADP et du phénomène d'AEE.

### 1.7.3 Intérêt de l'ADP pour la LO et ingénierie de chromophores

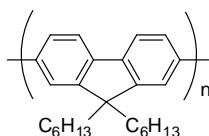
Les matériaux absorbants à deux photons présentent de nombreuses caractéristiques avantageuses : (i) ils sont transparents à bas flux, (ii) ils possèdent une réponse auto-activée et instantanée vis-à-vis de la forte intensité incidente, (iii) l'ADP ne présente pas de phénomène de saturation, contrairement aux absorbants saturables inverses (iv) l'ADP présente des probabilités de transition plus élevées que les absorptions non-linéaires d'ordre supérieur (absorption à trois photons...). Toutes ces caractéristiques justifient la large utilisation des chromophores absorbants à deux photons pour la LO dans le visible (Figure 22). Par exemple, au laboratoire, cette thématique a fait l'objet de trois thèses successives.[53,61,62]



**Figure 22 : molécules efficaces en LO dans le visible et courbes expérimentales à différentes longueurs d'onde pour le composé 1.7.c [5,59,63]**

Il existe plusieurs voies pour optimiser un limiteur optique. En terme de propriétés optiques, l'optimisation de  $\sigma_{\text{ADP}}$  est bien évidemment importante. Pour ce qui est des contraintes de forme, les chromophores doivent être suffisamment stables pour supporter les illuminations intenses (la présence de cycle aromatique permet d'améliorer cette stabilité) et également très solubles dans les solvants organiques car une mesure de LO requiert des concentrations très élevées de l'ordre de  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  (d'où la présence de chaînes alkyles solubilisantes).

L'une des difficultés de la LO dans le visible est liée au compromis transparence/efficacité : en effet, un moyen efficace d'augmenter la section efficace d'ADP, est de renforcer le caractère donneur (ou accepteur) des substituants ou d'allonger la chaîne  $\pi$ -conjuguée. Cependant, ces méthodes augmentent aussi la longueur d'onde d'absorption linéaire : l'optimisation de  $\sigma_{\text{TPA}}$  se fait donc au détriment de la transparence du composé, qui est pourtant une condition nécessaire. Un moyen efficace, développé notamment au laboratoire, est de synthétiser des chromophores hydrocarbonés non substitués, couplés par interaction dipôle-dipôle (oligomères et dendrimères de fluorène), afin de ne pas trop déplacer la longueur d'onde d'absorption dans le visible.[64]



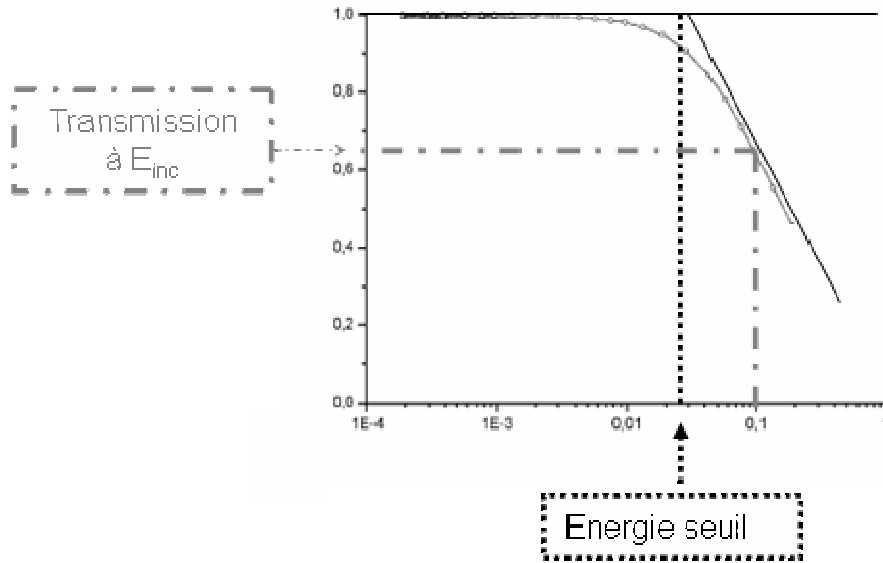
**Figure 23 : oligomère de fluorène pour la limitation optique dans le visible [8]**

Il peut être également intéressant de stabiliser un état triplet pour optimiser l'AEE, par exemple avec l'insertion d'atomes lourds comme les métaux (ruthénium, platine ...).[65,66]

### 1.7.4 Caractérisation de la limitation optique et paramètres importants

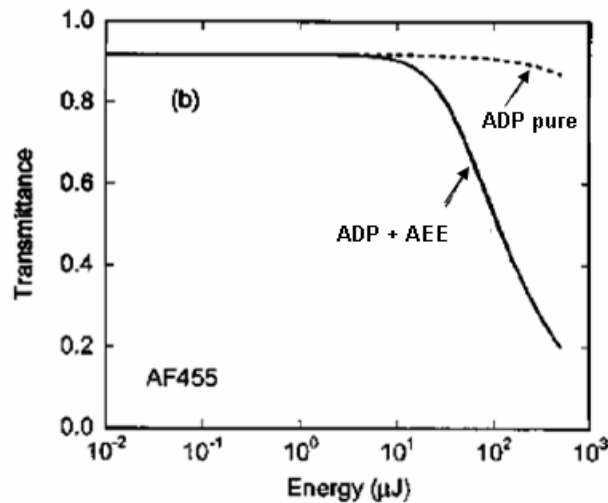
L'expérience qui caractérise la LO en régime nanoseconde (ns) est la transmission non-linéaire (voir paragraphe 1.3.4), dont une courbe expérimentale typique est représentée Figure 24. Cette expérience permet une mesure globale de la somme de tous les effets non-linéaires (ADP, ATP) et des phénomènes d'absorption saturable.

A partir d'une courbe de LO, plusieurs données peuvent être obtenues. Tout d'abord l'énergie seuil, qui correspond à l'intersection entre la droite de corrélation linéaire issue de la courbe et la droite d'équation  $T = 1$ . Ce paramètre permet de définir l'énergie incidente à partir de laquelle le phénomène de limitation devient efficace. Ensuite, la transmission à énergie incidente fixée (par exemple, la transmission à  $E = 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$  sur la Figure 24) permet de comparer l'efficacité de plusieurs chromophores.



**Figure 24 : exploitation d'une courbe expérimentale de LO**

A partir de la courbe expérimentale, il est également possible de déterminer l'origine du phénomène de LO. Le paramètre qui caractérise la LO par ADP pure est  $\alpha_2$  (équation (5)) et s'exprime en  $\text{cm.GW}^{-1}$ . Il est possible de comparer la courbe de limitation expérimentale avec la courbe théorique simulée en utilisant la valeur de  $\sigma_{\text{ADP}}$  du composé (issue par exemple d'une mesure en régime fs). S'il n'y a pas de concordance entre la courbe expérimentale et sa simulation, c'est que l'ADP n'est pas l'unique phénomène mis en jeu : le phénomène d'AEE intervient également (Figure 25). Dans ce cas, le paramètre pertinent devient  $\alpha_3$  (équation 11).



**Figure 25: courbe expérimentale de LO et courbe théorique (pointillée) tracée avec l'hypothèse d'une ADP pure [67]**

Après cette introduction générale sur l'ONL et ses applications, nous allons maintenant étudier plus en détails les phénomènes d'ADP et de LO aux fréquences des télécommunications, qui sont le sujet principal de cette thèse.



## **2 INGÉNIERIE MOLECULAIRE POUR LA LIMITATION OPTIQUE PAR ABSORPTION A DEUX PHOTONS DANS LA GAMME [1300 - 1600 nm]**

L'objectif de cette thèse est la synthèse de chromophores efficaces en LO aux fréquences des télécommunications (autour de 1500 nm). Dans une première partie, nous allons passer en revue les exemples existant de LO dans la gamme spectrale située entre 1300 nm et 1600 nm. Nous verrons donc en quoi la LO par ADP avec des chromophores organiques est une démarche novatrice. Nous allons ensuite nous intéresser aux molécules qui peuvent être de bons candidats pour ce type d'application. L'objectif étant de synthétiser des molécules qui possèdent des sections efficaces d'ADP élevées dans la zone [1300 - 1600 nm], les composés cibles doivent posséder, en première approximation, des bandes d'absorption linéaire autour de 750 nm ( $\approx \lambda_{ADP}/2$ ). L'ingénierie permettant de synthétiser des molécules absorbant linéairement dans la zone [700 - 900 nm], ainsi que les molécules présentant en plus de l'ADP dans la gamme [1100 - 1600 nm] seront alors présentées. Dans tout le chapitre suivant, le terme proche IR fera référence à la zone [700 - 900 nm] (zone d'absorption linéaire des molécules cibles) tandis que le terme IR fera référence à toute la zone supérieure à 1000 nm (zone d'absorption non-linéaire des molécules cibles).

### **2.1 Limitation optique dans la zone [1300 - 1600 nm]**

#### **2.1.1 Limitation optique par un mécanisme non basé sur l'absorption**

Un exemple de LO en régime nanoseconde (ns) par réfraction non linéaire à 1315 nm a été publié en 2003 par Kamanina et coll. sur des films de polyimide dopés avec des fullerènes.[68] A 1315 nm, un seuil a été obtenu pour une intensité transmise de  $0.1 \text{ J.cm}^{-2}$  et une transmission de 35% pour une intensité incidente de  $0.25 \text{ J.cm}^{-2}$ .

#### **2.1.2 Limitation optique par absorption à trois photons**

Plusieurs exemples de LO induite par absorption de trois photons (ATP) simultanés ont été décrits dans la littérature. Tout d'abord, Giorgetti et coll. ont décrit en 2003 un polymère conjugué (polycarbazoldiacétylène) présentant des propriétés de LO à 1500 nm.[69] Cependant, ce composé est optimisé pour la LO à 1064 nm et présente une atténuation très faible aux fréquences des télécommunications.

L'équipe de Prasad a également décrit de nombreux composés efficaces en LO par ATP à 1300 nm. Pour cela, les auteurs ont utilisé les principales stratégies d'ingénierie moléculaire pour l'ONL : l'approche dipolaire, quadripolaire et octupolaire (

Figure 26). Le dipôle (**2.1.a**) est composé d'un groupement donneur ferrocène, associé au groupement accepteur nitro, ces deux groupes étant reliés par un système conjugué. Pour le composé quadripolaire (**2.1.b**), l'accepteur nitro a été remplacé par le donneur  $\text{NPh}_2$ . La LO en régime fs de ces composés, mesurée à 1300 nm, présente un seuil de limitation pour une intensité transmise de 1.5  $\mu\text{J}$ , avec une transmission de 40% environ pour 4  $\mu\text{J}$  d'intensité incidente.[70] Les deux composés possèdent une efficacité comparable. L'approche octupolaire, quant à elle, leur a permis de synthétiser des composés plus efficaces.[71,72] En effet, l'octupôle **2.1.c**, qui est constitué de trois branches conjuguées (phenyl-vinyl-fluorenyl) substituées par des groupements donneurs amino, présente, à 1300 nm, un seuil situé à 1  $\mu\text{J}$  et une transmission de 35% à 3,4  $\mu\text{J}$ . Il s'agit, à ce jour, du chromophore organique le plus efficace pour la LO à 1300 nm en régime fs.

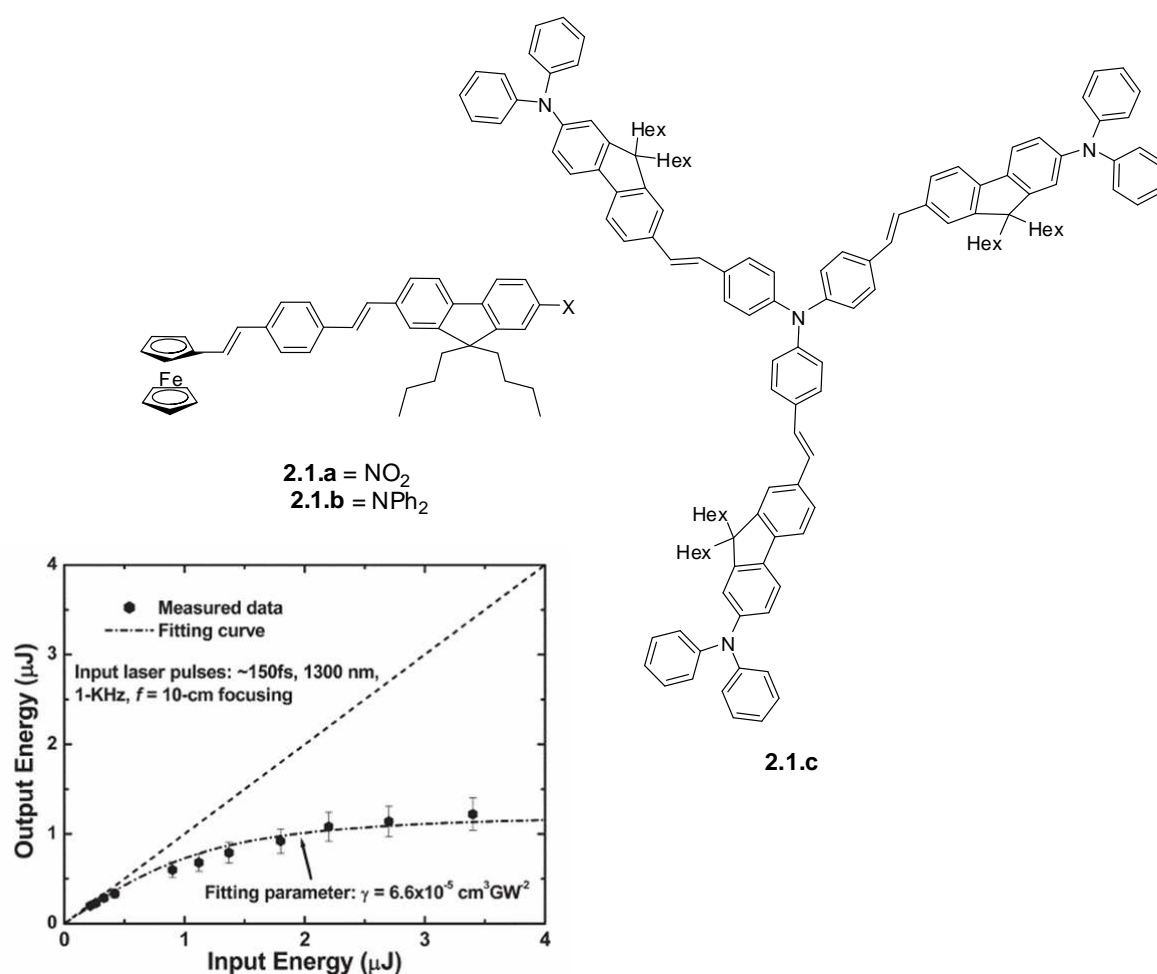


Figure 26 : exemple de chromophores efficaces en LO par ATP et courbe obtenue à 1300 nm pour le composé 2.1.d [70,72]

Enfin, cette même équipe a décrit des Quantum Dots (QD) de CdSe qui présentent des propriétés de LO intermédiaires entre celles des dipôles et celles des octupôles (ces composés sont notés **2.1.d** dans le Tableau 1).[73] Les QD sont des nanoparticules de semi-conducteurs qui possèdent des propriétés d'absorption et d'émission particulières : une bande d'absorption intense et très fine et des rendements quantiques pouvant aller jusqu'à 90%.[74]

Le Tableau 1 résume les données caractéristiques des limiteurs optiques décrits précédemment.

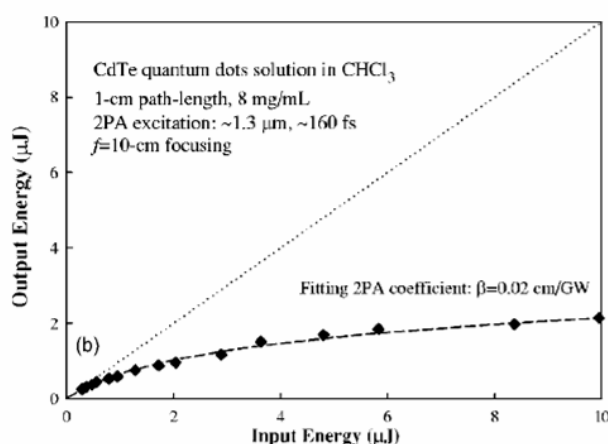
**Tableau 1 : données caractéristiques des limiteurs optiques par ATP en régime fs**

Molécule	$\lambda_{ATP}^a$ (nm)	$\sigma_{ATP}^{max}^b$ (cm <sup>6</sup> GW <sup>-2</sup> )	$\lambda_{LO}^c$ (nm)	Seuil (μJ)	T <sub>(4 μJ)</sub> <sup>d</sup>	référence
2.1.a	1260	3 10 <sup>-25</sup>	1300	1.5 μJ	40%	[70]
2.1.b	1260	3,75 10 <sup>-25</sup>	1300	1.4 μJ	40%	[70]
2.1.c	1300	2,2 10 <sup>-24</sup>	1300	1 μJ	30%	[72]
2.1.d	1300	4 10 <sup>-25</sup>	1300	1.2 μJ	50%	[73]

<sup>a</sup> longueur d'onde maximale d'ATP ; <sup>b</sup> section efficace d'ATP ; <sup>c</sup> longueur d'onde du laser pour l'expérience de LO ; <sup>d</sup> Transmission pour une intensité incidente de 4 μJ.

### 2.1.3 Limitation optique par absorption à deux photons

A notre connaissance, une seule étude décrit un phénomène de LO basé sur l'ADP aux fréquences des télécommunications. Il s'agit des travaux de l'équipe de Prasad, en 2007, sur des QD de CdTe.[75] Un coefficient maximal d'ADP  $\alpha_2$  égal à 0,02 cm.GW<sup>-1</sup> a été mesuré par fluorescence excitée à deux photons (cette méthode sera nommée méthode TPIF par la suite) à 1300 nm ; ce composé possède des valeurs de  $\alpha_2$  non négligeables entre 1200 nm et 1600 nm. A 1300 nm, une courbe de LO en régime fs a été obtenue (Figure 27). Le composé présente une atténuation du faisceau incident de 80% à 10 μJ et un seuil de limitation autour de 1 μJ. Ces valeurs constituent donc une première référence pour nos études futures.

**Figure 27 : courbe de transmission non linéaire obtenue par Prasad et coll.[75]**

A travers ces études, il apparaît donc que depuis quelques années, la LO aux fréquences des télécommunications est un domaine de recherche émergent. Cependant, à notre connaissance, il n'existe aucun exemple de LO par ADP de chromophores organiques à ces longueurs d'ondes. Le

potentiel de l'ADP pour la LO dans le visible ayant été démontré dans le chapitre précédent, il nous a donc semblé que cette approche, novatrice dans cette gamme spectrale, pouvait être efficace, et méritait en tout cas d'être étudiée.

Les molécules organiques (ou organométalliques) susceptibles d'être des candidats pour cette application, à savoir les chromophores absorbant linéairement dans le proche IR et possédant des propriétés d'ADP entre 1300 et 1600 nm, seront décrites dans la partie suivante.

## **2.2 Chromophores absorbant linéairement dans le proche infrarouge**

La première condition requise pour l'ADP entre 1300 et 1600 nm est donc une forte absorption linéaire dans le proche IR (700-900 nm). Les chromophores absorbant dans le proche IR ont été utilisés dans de nombreuses applications depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle.[76,77] Tout d'abord, puisqu'il s'agit de composés fortement colorés (couleur bleue/verte), ces molécules furent utilisées en tant que colorants, dans un premier temps pour le textile, puis pour la photocopie ou l'impression laser.[78] L'intense absorption de ces composés a été aussi utilisée plus récemment dans le domaine des matériaux moléculaires, en tant que photosensibilisateurs pour les cellules solaires, par exemple.[79] Une autre application récente de ces composés vient du fait que leur absorption et leur émission se situent dans la fenêtre de transparence biologique. L'imagerie médicale par les chromophores absorbants dans le proche IR est donc en plein essor...[9]

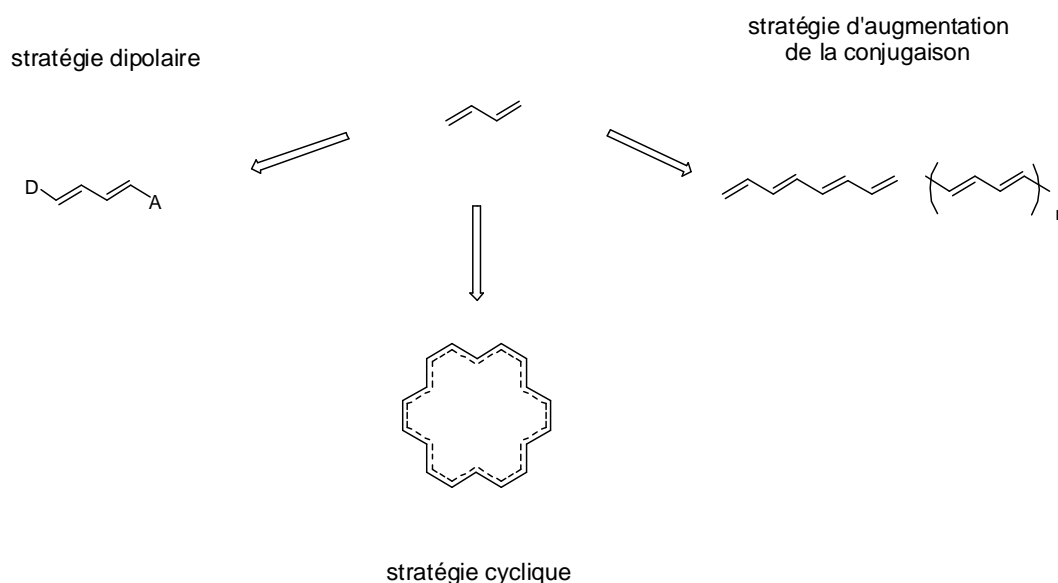
Cependant, les composés qui présentent une absorption linéaire dans cette gamme ne sont pas si nombreux. Cette partie décrit l'ingénierie utilisée pour déplacer l'absorption depuis le visible vers le proche IR et présente quelques unes des principales familles de chromophores.[76-78]

### **2.2.1 Stratégies d'ingénierie pour déplacer l'absorption linéaire vers l'infrarouge**

Les composés qui absorbent dans le proche IR sont caractérisés par un écart faible entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (BV).

Un premier moyen d'augmenter la longueur d'onde d'absorption de ces molécules est d'allonger leur système conjugué afin de réduire l'écart HO-BV. A longueur de conjugaison fixée, il existe deux principales stratégies pour déplacer l'absorption vers le rouge :

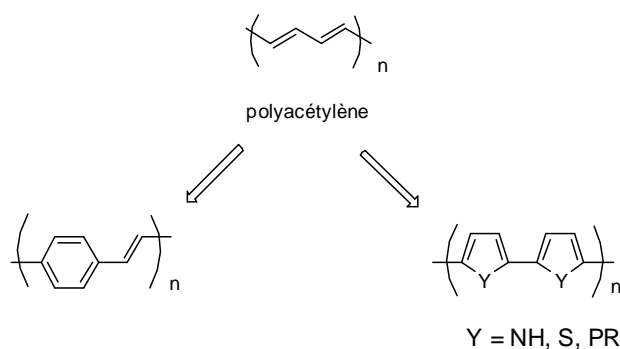
- l'approche cyclique, qui consiste à « simuler une structure conjuguée infinie ». Le système  $\pi$ -conjugué est alors étendu sur la totalité du cycle, ce qui permet une plus grande délocalisation des électrons.[80]
- l'approche dipolaire, qui consiste à substituer le polyène par des groupements donneurs et accepteurs pour augmenter le transfert de charge.



**Figure 28 : stratégies pour le déplacement de la longueur d'onde d'absorption d'un polyène**

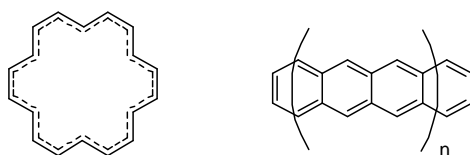
### 2.2.2 Les polymères conjugués

A partir d'un polyène, l'allongement « à l'infini » de la chaîne conjuguée aboutit à la formation de polyacétylène, théoriquement décrit comme un polymère conducteur (composé à écart HO-BV nul, « zero band gap »). Entre le butadiène et le polyacétylène, il devrait donc exister un oligomère tel que l'absorption de ce composé se situe dans le proche IR. Cependant, des phénomènes de distorsion de la chaîne conjuguée et donc de la longueur effective de conjugaison font que l'absorption de ce type de composés sature avant le proche IR (autour de 600 nm pour les caroténoïdes par exemple).[78,80] De plus, des problèmes d'instabilité sont liés aux longs polyènes. En effet, ces composés sont très sensibles à l'oxydation et à l'isomérisation des doubles liaisons. Pour résoudre ce problème d'instabilité, des cycles aromatiques ont été introduits dans la chaîne. Cependant, la délocalisation des électrons sur la chaîne conjuguée est limitée par la forte aromaticité des cycles benzéniques. L'insertion d'hétérocycles conjugués, comme les thiophènes ou les pyrroles a permis de synthétiser des polymères conjugués particulièrement stables. Cependant, malgré cette approche, peu de composés possèdent une absorption dans le proche IR, et les applications de ces polymères se situent dans le domaine de l'électronique moléculaire.[81-83] De plus, l'approche au cours de cette thèse étant une approche moléculaire, ces composés ne seront pas étudiés plus en détail.

**Figure 29 : exemples de polymères conjugués**

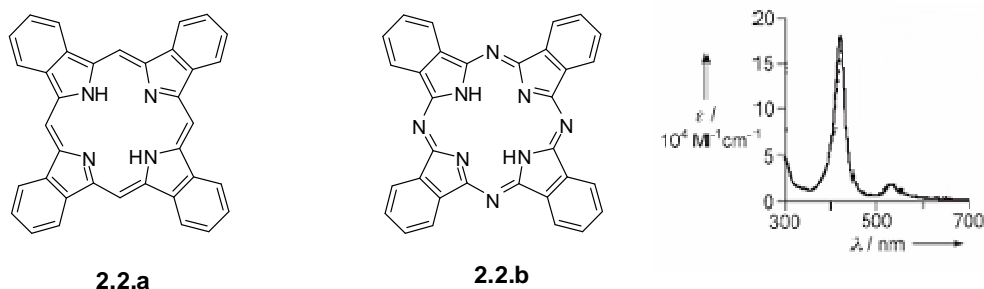
### 2.2.3 Les composés conjugués cycliques

Nous avons vu qu'augmenter la conjugaison ne suffit pas forcément pour déplacer suffisamment l'absorption. Une stratégie consiste à créer une structure cyclique avec le polyène, pour « simuler une structure infinie ».[80] Il peut s'agir de macrocycles conjugués ou de cycles aromatiques accolés. Le système  $\pi$ -conjugué est alors étendu sur la totalité du cycle, ce qui permet une plus grande délocalisation des électrons.

**Figure 30 : composés cycliques conjugués**

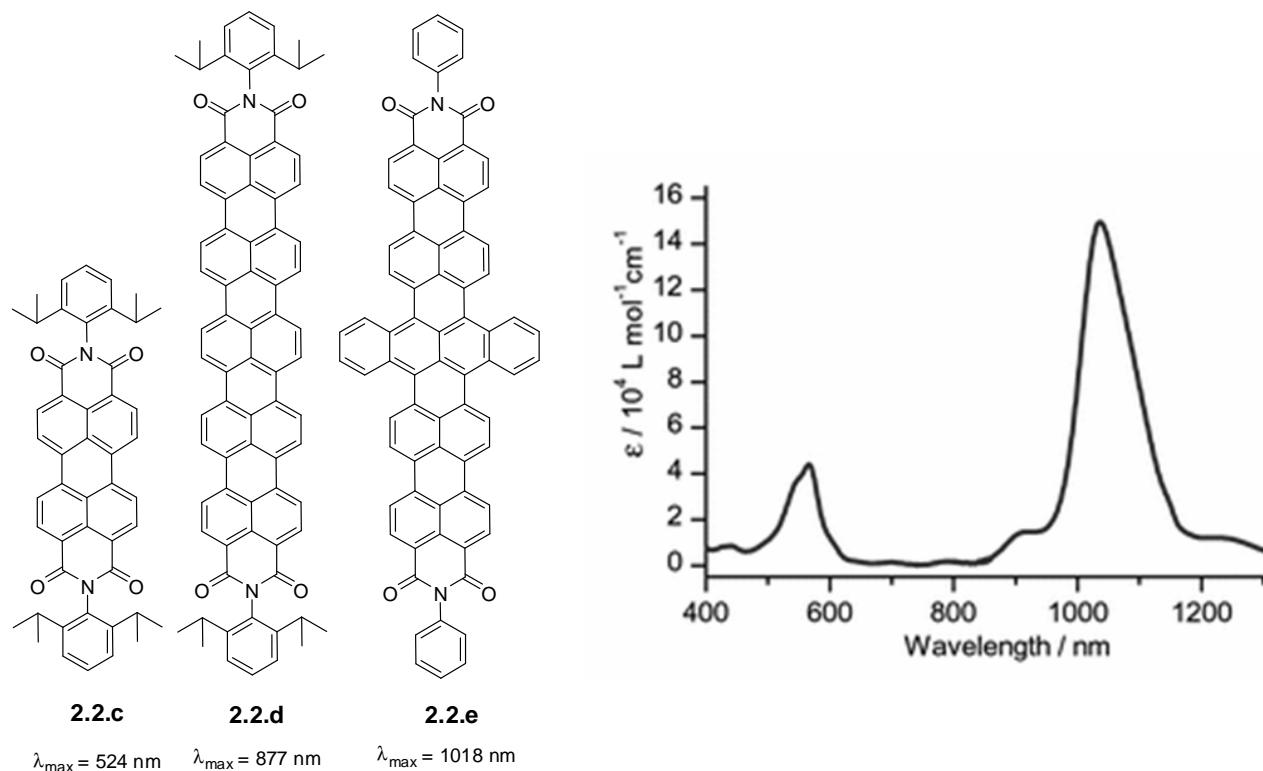
La faible stabilité des édifices de type annulènes peut être compensée en introduisant des groupes aromatiques sur le cycle ainsi que des hétéroatomes.

Les porphyrines et les phtalocyanines sont des chromophores dont l'absorption est issue de cette approche. Il s'agit de chromophores formés par 18 électrons  $\pi$  délocalisés sur 4 unités pyrroles reliées par des ponts (aza)méthines. Ces composés sont caractérisés par plusieurs bandes d'absorption : la bande de Soret vers 400 nm et d'autres bandes situées dans la zone [600 – 800 nm] appelées bandes Q, qui sont responsables de l'absorption dans le proche IR. La modification des substituants sur le cycle benzénique ou l'insertion de métaux dans la cavité centrale permet de modifier les propriétés d'absorption.[76,77]



**Figure 31 : Structures de la tétraphénylporphyrine et de la tétraphénylphthalocyanine et exemple de spectre de porphyrine non substituée**

Dans la famille des molécules poly aromatiques, les acènes (hydrocarbures linéaires aromatiques) possédants plus de trois cycles benzéniques sont des composés peu stables. Afin de stabiliser des structures de ce type, les unités acènes peuvent être reliées par des liaisons simples C-C (Figure 32) : il s'agit de la famille des rylènes. En présence de groupements amides, les rylènes présentent une intense absorption dans le visible (Figure 32, 2.2.c). L'allongement du nombre d'unités naphthalènes le long du grand axe de la molécule (2.2.d), ou l'augmentation du nombre de cycles benzéniques le long du petit axe (2.2.e) permet de déplacer l'absorption vers le proche IR.[84,85]

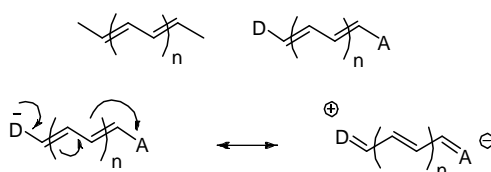


**Figure 32 : exemples de rylène(dicarboxyimide) absorbants dans le proche IR et exemple de spectre obtenu pour 2.2.e [84,85]**

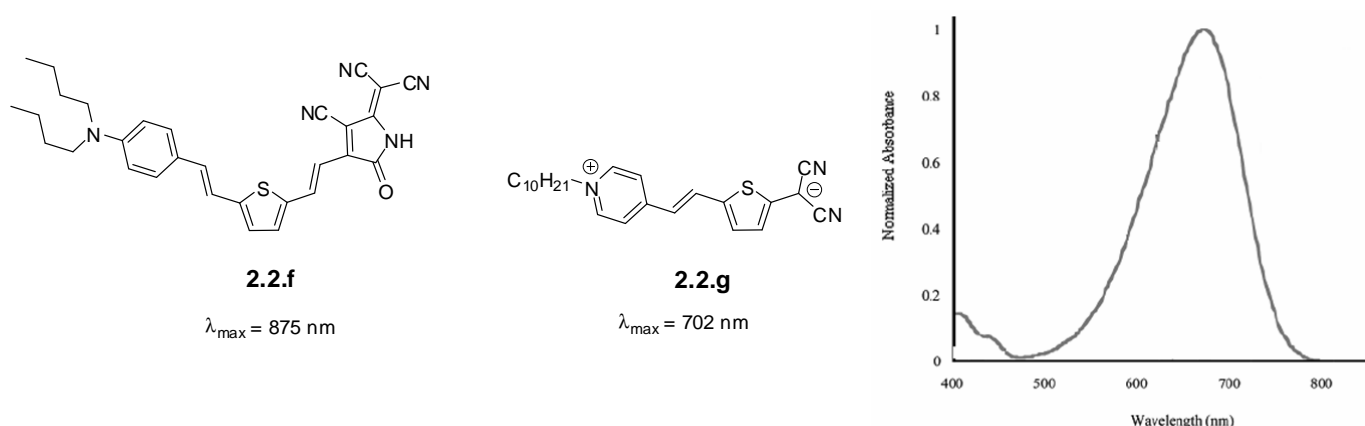


### 2.2.4 Les molécules capto-datives

La substitution d'un polyène par des groupements donneurs et accepteurs permet de déplacer la longueur d'onde d'absorption par augmentation du transfert de charge intramoléculaire. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'augmentation de la force des donneurs, des accepteurs ainsi que la modification du transmetteur  $\pi$ -conjugué permet d'augmenter la longueur d'onde d'absorption. Des exemples de groupements donneurs, accepteurs et de transmetteur  $\pi$ -conjugué ont été présentés au chapitre 1.4.1. Dans le cas où le donneur et l'accepteur sont très puissants, la forme la plus stable peut être la forme zwitterionnique à charge séparée (Figure 33), appelée la forme mérocyanine.[26] Ces deux types de chromophore sont illustrés sur la Figure 34.



**Figure 33 : forme de résonance d'une molécule capto-dative**



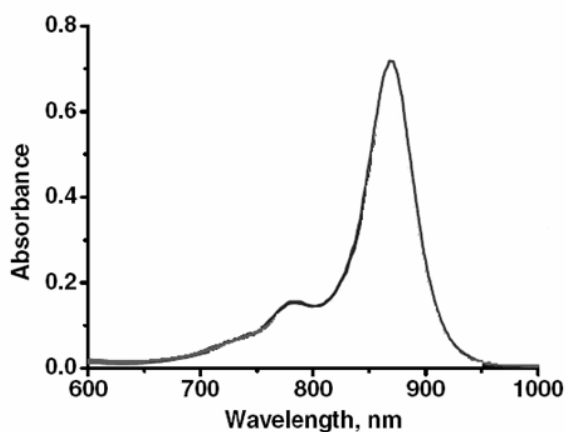
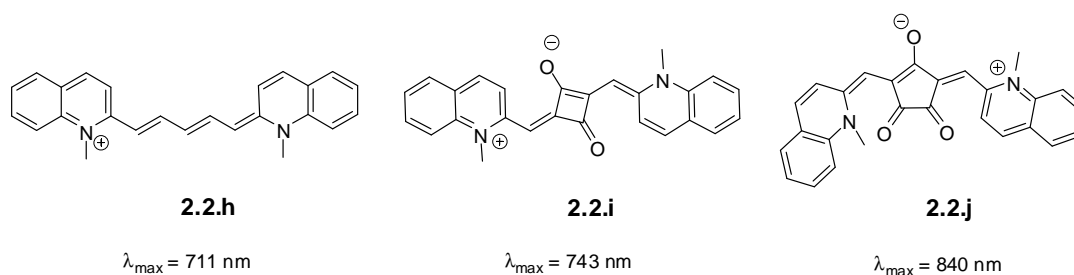
**Figure 34 : exemples de molécule capto-datives et de spectre d'absorption [86,87]**

### 2.2.5 Les molécules à charge délocalisée sur une chaîne à nombre impair d'atomes de carbones

Nous venons de voir que dans le cas des molécules capto-datives, il existe deux formes de résonances. Une stratégie pour obtenir des molécules absorbant dans le proche IR consiste à stabiliser la forme intermédiaire entre ces deux formes limites : il s'agit de la forme polyméthine idéale.[27,88] Cette forme peut être stable dans le cas où le nombre d'atomes de carbones entre deux groupements latéraux est impair (Figure 35). Dans ces molécules, la délocalisation de la charge sur le squelette  $\pi$ -conjugué est à l'origine de l'absorption intense dans le proche IR.

**Figure 35 : forme polyméthine**

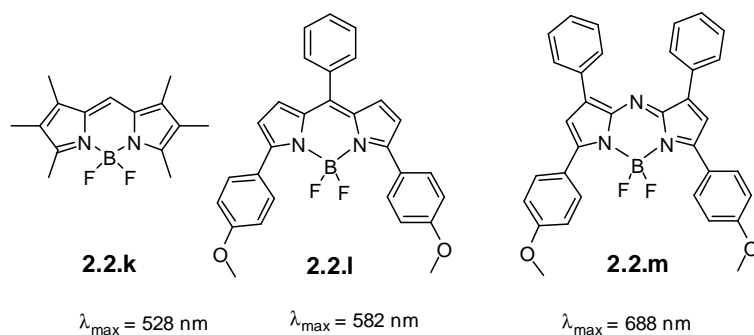
Plusieurs catégories de molécules résultent de cette approche. Tout d'abord, les polyméthines cyanines, dans lesquelles deux hétérocycles sont reliés par un squelette  $\pi$ -conjugué à nombre impair de carbone (molécule **2.2.h**).[89] Un groupement accepteur peut également être introduit au milieu de la chaîne conjuguée pour stabiliser la charge positive. On parle alors de squarines (**2.2.i**) s'il s'agit de l'acide squarique et de croconates (**2.2.j**) s'il s'agit d'un dérivé de l'acide croconique.[90,91] L'allongement de la chaîne vinylique et le renforcement du caractère donneur des hétérocycles permet de modifier l'absorption linéaire de 500 nm jusqu'à 1300 nm.

**Figure 36 : différents types de polyméthines : cyanine, squaraine et croconate et spectre d'absorption de 2.2.j [90-92]**

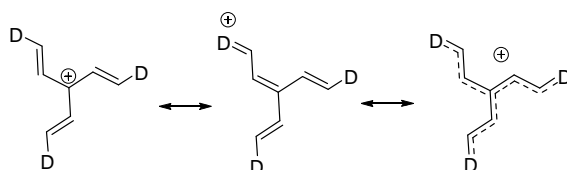
Afin de stabiliser la forme polyméthine, la chaîne conjuguée peut également être rigidifiée (Figure 37).

**Figure 37 : rigidification d'une polyméthine**

Les dipyrrométhènes de bore (Bodipy) sont des monométhines rigidifiées par un pont difluorure de bore (Figure 38).[93,94] La plupart de ces composés absorbent autour de 500 nm ( $\lambda_{\text{max}} = 528$  nm pour **2.2.k**). Cependant, des modifications de leur structure peuvent déplacer les propriétés d'absorption vers le rouge. En effet, l'allongement des chaînes latérales conjuguées dans le cas de **2.2.l** ( $\lambda_{\text{max}} = 582$  nm), ou la présence d'un atome d'azote en position 8 pour **2.2.m** ( $\lambda_{\text{max}} = 688$  nm) (on parle alors d'aza-Bodipy), permettent de déplacer l'absorption vers le proche IR. [93-95]

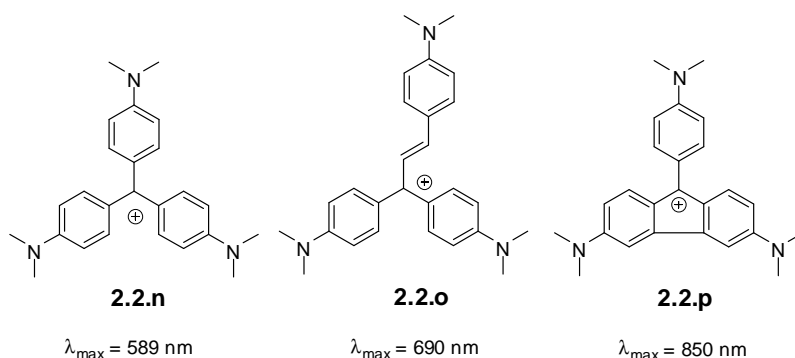
**Figure 38 : exemple de Bodipy [94]**

Enfin, une autre stratégie consiste à délocaliser une charge positive sur une structure bidimensionnelle (Figure 39).

**Figure 39 : stabilisation d'une charge sur une structure bidimensionnelle**

Les triphénylméthanés sont des carbocations comportant un groupement phényle sur chaque branche. Le cristal violet **2.2.n**, dans lequel le carbocation central est substitué par trois groupes para-diméthylaniline, est le composé emblématique de cette famille. Son intense absorption dans le visible résulte de la stabilisation de la charge positive centrale par les trois branches par mésomérie (on parle de transfert de charge de la périphérie vers le centre).[96] L'allongement de

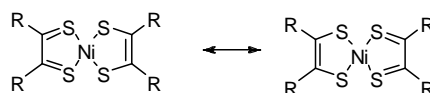
la conjugaison sur les branches ainsi que la rigidification des cycles (apportée par la présence de groupements fluorenyls par exemple) permettent d'augmenter la longueur d'onde d'absorption de ces dérivés pour atteindre le proche IR.[77]



**Figure 40 : Dérivés du cristal violet**

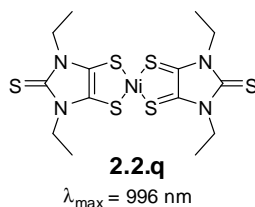
### 2.2.6 Cas particulier organométallique : les métaux dithiolènes

Les métaux dithiolènes sont des complexes plan-carrés formés par un métal de transition  $d^8$  (Ni(II), Pt(II) ou Pd(II)) et de deux ligands soufrés non-innocents.[97] La structure électronique de ces complexes peut être décrite par deux formes de résonance (Figure 41).



**Figure 41 : formes de résonance d'un complexe de Ni-dithiolène**

Dans ce type de structure, la délocalisation électronique se fait sur le ligand et sur le métal. Ceci est rendu possible en raison de la structure plane du complexe. La présence de l'ion Ni(II) en position centrale induit une délocalisation sur un nombre impair d'atomes. En ce sens, il est possible de faire un parallèle entre les dithiolènes de nickel et les cyanines. La modification des substituants R, ainsi que la variation du métal central permettent de modifier l'absorption depuis 700 nm jusqu'à 1100 nm ( $\lambda_{\max} = 996$  nm pour **2.2.q**, Figure 42).[98]



**Figure 42 : exemple de dithiolène de nickel [98]**

Enfin, les bandes d'intervallence des complexes à valence mixte peuvent se situer dans l'IR et parfois aussi dans le proche IR. Cependant, ces transitions sont souvent moins intenses que les transitions que nous avons évoquées, et il n'existe pas de réelle ingénierie pour optimiser la longueur de ces transitions dans le proche IR. Cette catégorie de molécules ne sera pas évoquée dans la suite de la thèse.

Il est intéressant de remarquer que l'une des techniques les plus utilisées pour modifier l'absorption d'un composé organique dans le visible est d'optimiser son transfert de charge intramoléculaire (ICT, « intramolecular charge transfer »). Au cours de cette description, il est apparu que cette approche reste valable dans le proche IR, mais que l'absorption dans le rouge est également issue de nombreuses autres transitions particulières (cas des cyanines, des porphyrines...).

On peut également noter que les voies d'ingénierie moléculaire permettant de déplacer l'absorption linéaire vers l'infrarouge et celles qui permettent d'optimiser l'ADP (voir 1.4.2) sont souvent les mêmes (renforcement des donneurs/accepteurs, allongement de la chaîne  $\pi$ -conjuguée...). Dans le visible, nous avons vu que l'optimisation de l'ADP se fait au détriment de la transparence du composé. En revanche, dans le proche IR le décalage de l'absorption linéaire et l'optimisation de l'ADP sont donc des phénomènes qui varient dans le même « sens ».

## 2.3 Absorption à deux photons des chromophores absorbant linéairement dans le proche infrarouge

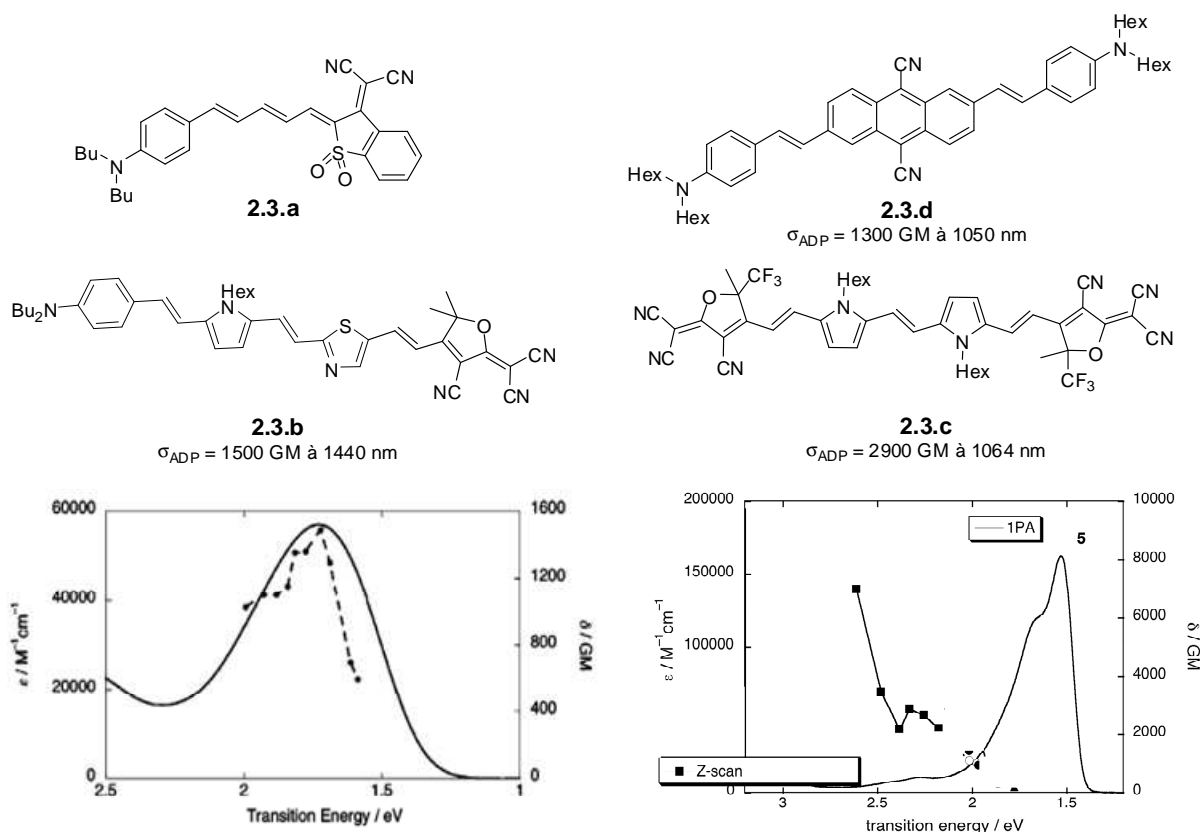
Parmi les classes de chromophores précédemment décrites, certaines ont été testées pour leurs propriétés d'ADP dans l'IR. Ce chapitre présente une étude bibliographique la plus exhaustive possible des propriétés d'ADP de ces composés.

### 2.3.1 Les dipôles et les quadripôles

Le premier exemple de dipôle utilisé pour l'ADP à 1550 nm a été publié par Marder et coll. en 2004.[99] Le chromophore **2.3.a** (Figure 43), qui associe un donneur amino à un accepteur comportant deux groupes groupements cyano, a été utilisé comme sensibilisateur à deux photons pour des polymères photoréfractifs. Cependant, aucune valeur de  $\sigma_{\text{APD}}$  n'a été mesurée pour ce composé. De plus, la structure de ce chromophore n'est pas issue d'un travail d'optimisation pour ce type propriétés. Par contre, en 2005, cette même équipe a optimisé la structure d'un chromophore capto-datif pour l'ADP à 1500 nm.[100] Le très fort transfert de charge responsable de l'absorption linéaire à 710 nm ( $\epsilon = 60000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) de **2.3.b** (Figure 43) est obtenu d'une part, en associant un donneur fort (dibutylaniline) à un accepteur fort (TCF) et d'autre part en

renforçant la dissymétrie par l'incorporation de donneur auxiliaire (pyrrole) et d'accepteur auxiliaire (fonction imine du thiazole). Le spectre d'ADP correspond bien au spectre d'absorption linéaire à énergie moitié (Figure 43, spectre de gauche) ce qui montre que le même état excité est atteint par absorption à un et deux photons, comme attendu pour des molécules dipolaires. La valeur de la section efficace d'ADP est importante, de l'ordre de 1000 GM et constitue désormais un premier point de repère. Les auteurs envisagent clairement la limitation optique dans les perspectives de leurs travaux. Ces mêmes auteurs ont publié une série de quadripôles de type A-D-A, basés sur l'accepteur fort TCF.[101] En fonction de la nature de la chaîne conjuguée reliant les groupes accepteurs d'électrons, ces composés présentent une absorption linéaire entre 600 nm et 800 nm et des coefficients d'extinction molaire d'environ 100000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Cependant, comme attendu pour des molécules centrosymétriques, le spectre d'ADP est décalé vers le bleu. L'un des composés les plus efficaces de cette série, noté **2.3.c**, possède une section efficace d'ADP de 2900 GM à 1064 nm. Cependant, l'ADP résiduelle à 1500 nm est nulle. Enfin Cho et coll. ont également publié une série de D-A-D, basés sur un anthracène substitué (**2.3.d** sur la Figure 43).[102] Des valeurs de  $\sigma_{APD}$  de 1500 GM environ sont obtenues à 1050 nm.

Les stratégies dipolaires et quadripolaires, couramment utilisées en ONL, permettent donc d'obtenir des composés efficaces pour l'ADP dans l'IR. Mais la synthèse des molécules comporte de nombreuses étapes en raison de l'allongement nécessaire du système conjugué. De plus, avec l'approche quadripolaire, le décalage bathochrome de longueur d'onde d'absorption linéaire obtenu en exaltant la conjugaison est atténué au niveau de la longueur d'onde d'ADP en raison de la centrosymétrie de la molécule (spectre de droite, Figure 43).



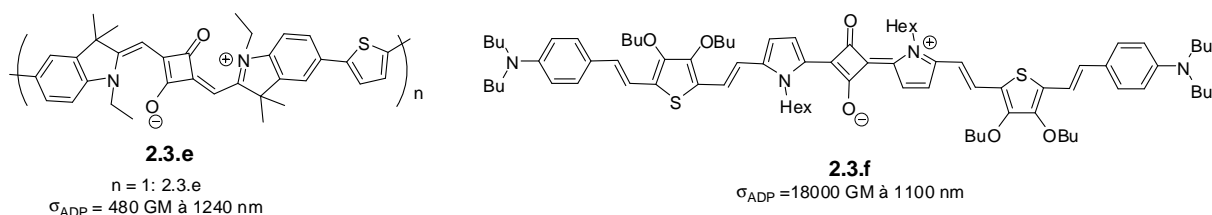
**Figure 43 : exemples de chromophores dipolaires et quadrupolaires et comparaison des spectres d'ADP (points) et d'absorption linéaire (trait continu) correspondants (2.3.b à gauche et 2.3.c à droite)**

### 2.3.2 Les polyméthines

La première étude relative à l'ADP de polyméthines a été réalisée en 2002 par Scherer et coll.[103] Les auteurs ont étudié les propriétés d'ADP de squarines monomériques ou insérées dans une structure oligomérique (Figure 44). Ces composés présentent des bandes d'ADP à 1200 nm et à 800 nm. La section efficace d'ADP est de 483 GM à 1240 nm pour **2.3.e**. En revanche, la formation d'oligomères n'a pas permis d'exalter l'ADP.

En 2006, Marder et coll. se sont attachés à modifier la structure d'une squarine pour optimiser son ADP (Figure 45).[104] En modifiant les donneurs latéraux (dibutylaniline) et en allongeant le pont transmetteur constitué d'hétérocycles conjugués (pyrrole, thiophène, furane), ils ont réussi à synthétiser des chromophores possédant une absorption linéaire géante (environ 300000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 832 nm) et des sections efficaces d'ADP allant jusqu'à 18000 GM à 1100 nm pour **2.3.f**. A 1500 nm, ces composés possèdent encore des sections efficaces d'ADP de l'ordre de 800 GM. Pour ces molécules centrosymétriques, il n'y a pas de superposition entre l'ADP et l'absorption linéaire, en accord avec la théorie, comme dans le cas des quadripôles précédents.

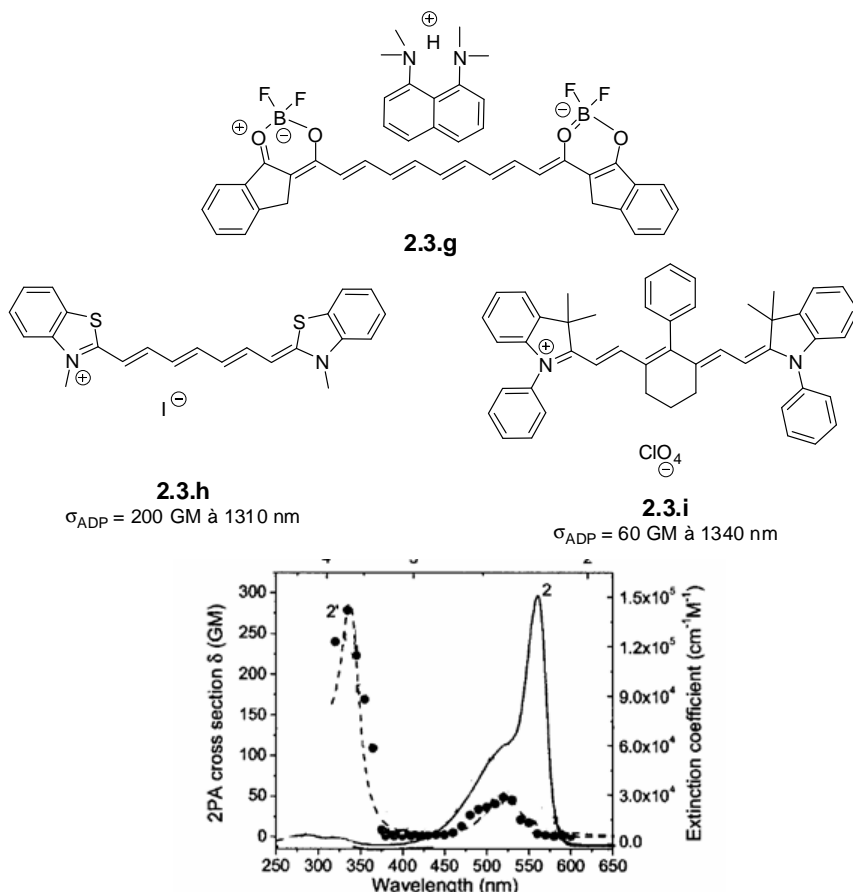
Bien que le maximum d'efficacité ne se situe pas autour de 1500 nm, ces deux études montrent que la modification des squarines permet d'optimiser leur ADP dans l'IR.



**Figure 44 : exemples de squarines efficaces en ONL du troisième ordre [103,104]**

L'ONL du troisième ordre de nonaméthines cyanines (**2.3.g**, Figure 45) a été étudiée en 2006 pour des applications en « traitement du signal tout optique ».[105] Le paramètre pertinent pour l'application visée, est  $\text{Re}(\chi^{(3)})$  (voire chapitre 1.3), alors que  $\text{Im}(\chi^{(3)})$ , qui est le paramètre microscopique reflétant l'ADP, doit être le plus faible possible. Les auteurs décrivent leurs cyanines comme intéressantes car elles possèdent un fort  $\text{Re}(\chi^{(3)})$  et une faible ADP. Cependant, aucune donnée moléculaire n'est donnée. En revanche, une étude moléculaire de l'ADP de cyanines a été publiée en 2007.[106] Toutes les cyanines étudiées sont caractérisées par deux bandes d'ADP : une bande faiblement permise qui est superposable à l'épaule de la bande d'absorption linéaire ( $\sigma_{ADP} = 60 \text{ GM à } 1340 \text{ nm}$  pour **2.3.i**, Figure 45), et une bande plus intense à plus faible longueur d'onde ( $\sigma_{ADP} = 1200 \text{ GM à } 900 \text{ nm}$  pour **2.3.i**). Il a été montré au chapitre précédant que l'augmentation du nombre de doubles liaisons permettait, dans une certaine mesure, d'augmenter la longueur d'onde d'absorption. Dans cet article, les auteurs montrent que la section efficace d'APD suit la même tendance : pour des hétérocycles donneurs fixés, l'ADP passe de 50 GM à 1030 nm pour une triméthine à 200 GM à 1310 nm pour une heptaméthine (molécule **2.3.h**, Figure 45). Il ressort de cette étude que même si l'ADP des cyanines est maximale pour une excitation à 800 nm, il existe une bande d'absorption située, selon la structure de la molécule, entre 1200 nm et 1500 nm. De plus, les cyanines qui possèdent une ADP dans la gamme spectrale désirée sont les heptaméthines.



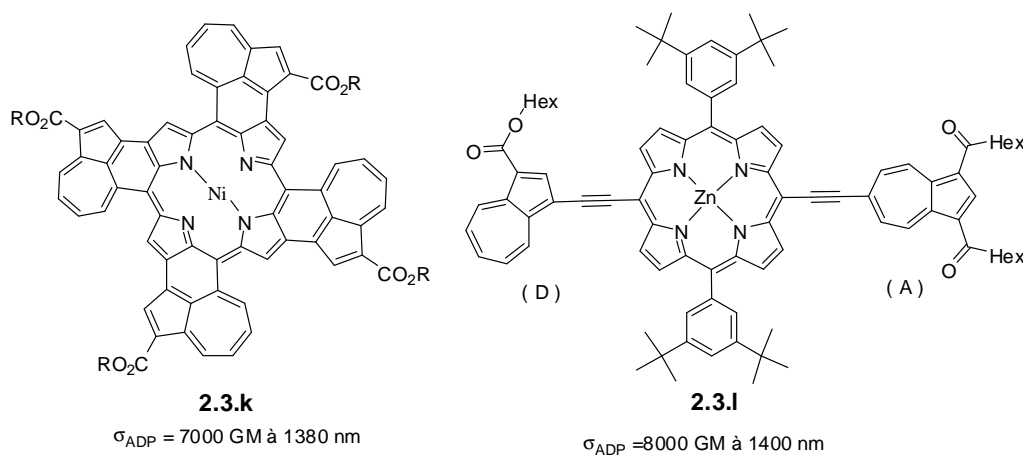


**Figure 45 : exemples de polyméthines étudiées en ONL du troisième ordre et spectre d'ADP (cercle noir) obtenu pour un composé de la famille de 2.3.i [105,106]**

### 2.3.3 Les macrocycles

Les macrocycles les plus utilisés pour l'ADP dans l'IR sont les porphyrines. Les premières études d'ONL du troisième ordre sur ces composés sont relatives à l'ADP des bandes de Soret, c'est-à-dire pour des longueurs d'onde d'excitation autour de 800 nm.[107] L'étude des propriétés d'ADP dans l'IR a été plus tardive. Tout d'abord, en 2003, des travaux sur l'ADP à 1300 nm de porphyrines d'indium symétriques (structure semblable à celle représentée au paragraphe 2.2.3) dopant une matrice solide ont été réalisées.[108] La molécule, notée **2.3.j** dans le Tableau 2 récapitulatif situé page 59, possède une section efficace d'ADP de l'ordre de quelques dizaines de GM à 1300 nm. Sur le même type de structure, une étude d'ADP entre 1200 nm et 1500 nm sur des porphyrines de fer en solution a été également réalisée.[109,110] Les auteurs décrivent des composés qui possèdent de très faibles sections efficaces d'ADP dans l'IR (quelques GM). Par contre, ils évoquent les difficultés expérimentales d'une mesure d'ADP pure sur des porphyrines en raison des nombreuses bandes d'absorption linéaire (même si ces dernières sont faibles) au dessus de 1000 nm. Ces études constituent les premiers exemples d'ADP de porphyrines mais ne

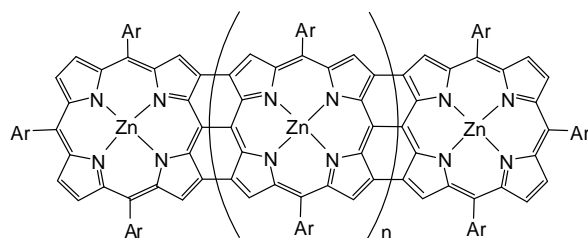
sont pas le résultat d'une réelle optimisation des chromophores. Les premières études de ce type sont apparues à partir de 2005, essentiellement à partir des travaux d'Osuka et coll. Ces derniers ont montré que la rigidification et l'enrichissement du cortège électronique du cycle par la présence de groupement azulène (molécule **2.3.k**, Figure 46) permettait d'augmenter considérablement l'ADP ( $\sigma_{\text{ADP}} = 7000 \text{ GM}$  à 1380 nm).[111] Dans une étude basée sur des calculs théoriques, Agren et coll. ont montré qu'un transfert de charge sur le cycle porphyrinique devrait permettre d'améliorer l'ADP.[112] Cette théorie a été confirmée expérimentalement par l'équipe d'Osuka, qui a substitué une porphyrine par un système dipolaire (DA) ou quadripolaire (DD et AA).[113] Dans cette étude, les donneurs et les accepteurs sont des dérivés azuléniques modifiés. Le chromophore le plus efficace de leur étude est le dipôle **2.3.l** (Figure 46), qui possède une section efficace d'ADP de 8000 GM à 1400 nm.



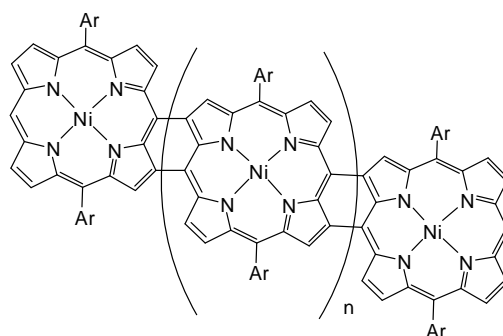
**Figure 46 : exemples de porphyrines monomériques modifiées pour l'ADP [111,113]**

Il avait été démontré que la formation d'oligomères conjugués de porphyrines permettait d'améliorer l'ADP dans le visible par augmentation de la délocalisation des électrons  $\pi$ . [107] L'équipe d'Osuka a renforcé l'efficacité de cette conjugaison en synthétisant des dimères rigidifiés par trois liaisons simples C-C (dimère meso-meso  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ ) (molécule **2.3.m**,  $n = 0$ , Figure 47). Le dimère rigidifié présente une absorption linéaire fortement décalée vers le rouge par rapport au monomère correspondant et une valeur de section efficace d'ADP de 15400 GM à 1260 nm.[114] L'allongement du nombre de monomères permet d'augmenter la section efficace d'ADP totale (effet de concentration), mais également le rapport  $\sigma_{\text{ADP}} / n$  (où  $n$  est le nombre de monomères) par effet de coopération entre les monomères.[115] Les auteurs montrent l'importance de l'angle dièdre entre les monomères : l'ADP est maximale quand l'oligomère est plan. Les auteurs ont également exploré un autre moyen d'assembler de façon linéaire des porphyrines. Ils ont synthétisés des porphyrines liées par deux liaisons simples C-C (assemblage meso- $\beta$ ) (molécule **2.3.n**, Figure 47).[116] Comme dans le cas précédent, ce type d'arrangement

permet de déplacer l'absorption linéaire et d'augmenter l'ADP. Le dimère de **2.3.n** possède une section efficace d'ADP de 16900 GM à 1400 nm. Là encore, le rapport  $\sigma_{\text{ADP}}/n$  augmente avec  $n$ . Des sections efficaces d'ADP ont pu être mesurées jusqu'à 2100 nm. L'amélioration de l'efficacité de la délocalisation des électrons sur plusieurs cycles par assemblage linéaire rigide de porphyrines permet donc bien d'augmenter l'ADP.

**2.3.m**

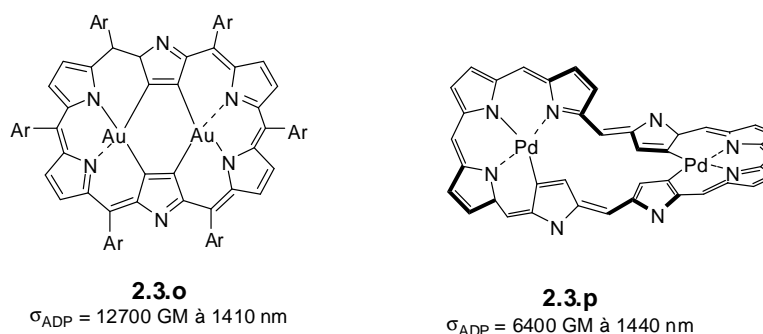
(assemblage meso-meso,  $\beta$ - $\beta$ , $\beta$ - $\beta$ )  
 $\sigma_{\text{ADP}} = 15400 \text{ GM à } 1260 \text{ nm}$

**2.3.n**

(assemblage meso- $\beta$ )  
 $\sigma_{\text{ADP}} = 16900 \text{ GM à } 1400 \text{ nm}$

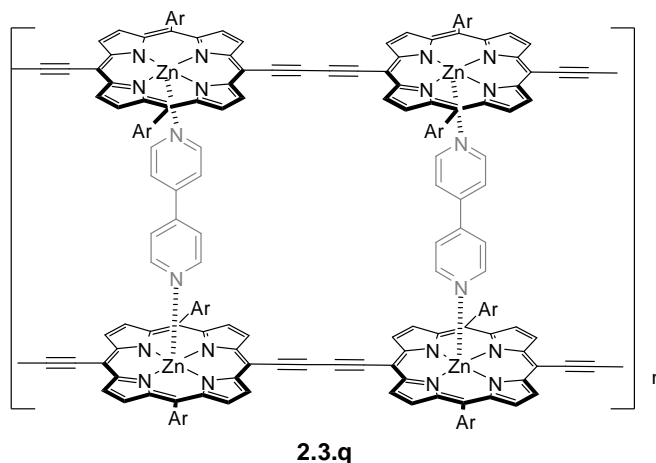
**Figure 47 : exemple d'assemblage linéaire rigide de porphyrines [115,116]**

Une autre stratégie a été d'augmenter le nombre d'unités pyrroles par cycle pour synthétiser des molécules appelées porphyrines étendues (molécule **2.3.o**, Figure 48).[117] Ce type de structure permet de jouer sur la nature aromatique/non aromatique du cycle en faisant varier le nombre de pyrroles. L'élargissement de la cavité centrale permet également l'utilisation d'une plus large gamme de cations (par exemple Au dans le cas de **2.3.o**). Il est observé que la valeur de  $\sigma_{\text{ADP}}$  augmente lorsque le cycle est aromatique. Enfin, d'autres études sur ces structures étendues sont relatives à la formation d'anneaux de Moebius aromatiques (cas particulier de cycle aromatique non plan).[118,119] Par exemple, la complexation de **2.3.p** avec le palladium lui confère une structure en anneau de Moebius ; cette molécule possède une ADP trois fois supérieure à son analogue non-métallé.[120]

**Figure 48 : exemples de porphyrines étendues [117,120]**

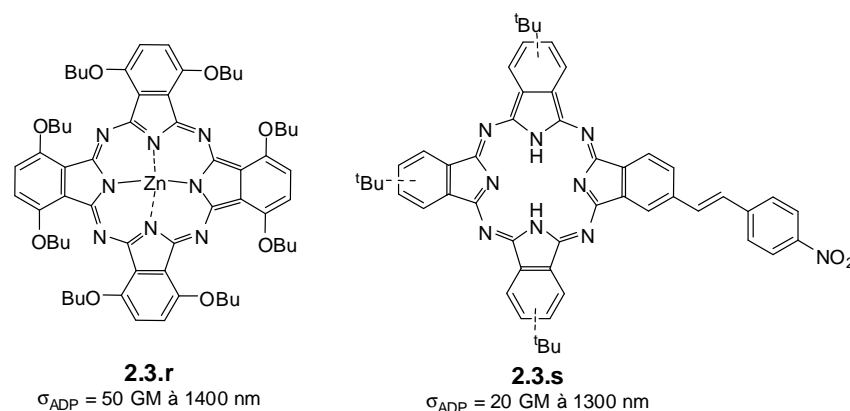
Il est intéressant de noter que l'objectif de ces auteurs est rarement de synthétiser des chromophores pour des applications ONL particulières, mais plus d'utiliser l'ADP pour caractériser le système conjugué de leurs structures.

Enfin, Anderson et coll. ont synthétisé des oligomères de porphyrines supramoléculaires en forme d'échelle (**2.3.q**, Figure 49) qui possèdent des valeurs de  $\sigma_{\text{APD}}$  jusqu'à 115000 GM.[121] Si l'on rapporte au nombre de monomères,  $\sigma_{\text{APD}} / n = 6100 \text{ GM}$ . Les auteurs montrent l'influence du nombre de monomères et également celui de la structure en échelle pour l'optimisation de l'ADP. Comme dans le cas de la plupart des molécules d'Osuka, les valeurs d'ADP mesurées sont géantes, mais l'utilisation de telles structures moléculaires semble difficilement envisageable dans l'optique de synthétiser des matériaux.

**Figure 49 : exemple d'arrangement supramoléculaire de porphyrines à section efficace d'ADP géante [121]**

Les autres types de macrocycles utilisés pour l'ADP dans l'IR sont les phthalocyanines. En 2006, Drobizhev et coll. ont démontré que les phthalocyanines symétriques possédaient des bandes d'ADP dans la zone [1000 - 1600 nm].[122] Les résultats de leurs études ont montré que même si les valeurs de  $\sigma_{\text{APD}}$  sont relativement faibles (50 GM environ à 1400 nm pour **2.3.r**), il est possible d'exalter légèrement l'ADP par substitution des groupements périphériques par des groupements

accepteurs d'électrons. Cette même équipe a synthétisé des phtalocyanines substituées par un système capto-datif (**2.3.s**) qui possèdent des valeurs de  $\sigma_{\text{ADP}}$  de quelques dizaines de GM dans l'IR.[123]



**Figure 50 : exemple de phtalocyanines possédant des sections efficaces d'ADP dans l'IR**  
**[122,123]**

Les macrocycles et plus particulièrement les porphyrines sont donc des composés qui peuvent avoir une ADP intense dans l'IR. Ces travaux montrent les immenses possibilités d'optimisation de l'ADP sur les porphyrines. Bien que certaines études restent très fondamentales et inadaptées à la synthèse de matériaux moléculaires, certaines molécules pourraient s'avérer des chromophores très prometteurs.

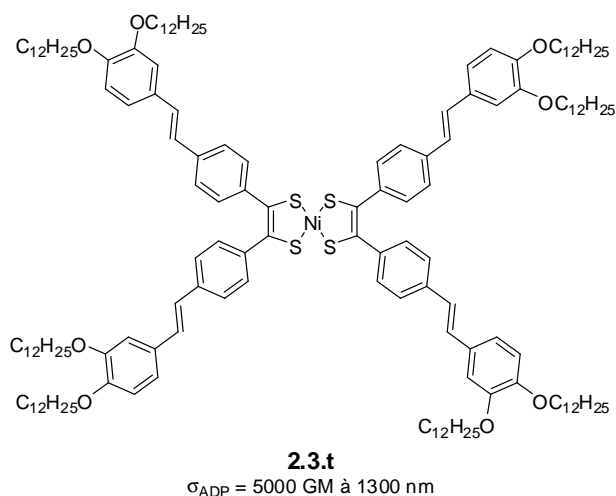
Cependant, il faut garder à l'esprit qu'une mesure d'ADP pure est difficilement réalisable avec ces molécules, en raison de la présence des bandes Q dans l'IR. Ce facteur peut expliquer pourquoi les sections efficaces d'ADP des porphyrines sont parfois un ordre de grandeur plus grand que celles des autres catégories de molécules. Le phénomène de recouvrement entre l'ADP et l'absorption linéaire, qui est rarement quantifié, peut fausser les mesures de section efficace d'ADP. De plus, la présence de bande d'absorption linéaire dans l'IR limite la transparence des composés, ce qui est un inconvénient lorsque l'on envisage la limitation optique comme application.

### 2.3.4 Composés organométalliques et inorganiques

Le composé inorganique de référence pour l'absorption non-linéaire dans l'IR est le semi-conducteur AsGa. Ce matériau possède un coefficient d'ADP  $\alpha_2 = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ mW}^{-1}$  à 1300 nm. [124]

Le premier exemple de chromophore moléculaire efficace pour l'ADP dans l'IR utilisant des métaux a été publié par Marder et coll. en 2007.[125] Ces derniers ont synthétisé des complexes de nickel bis(dithiolène) substitués par des groupements donneurs (phénoxy) (**2.3.t**, Figure 51)

possédant des sections efficaces d'ADP de 5000 GM à 1200 nm, et supérieures à 400 GM sur l'ensemble de la fenêtre des télécommunications.

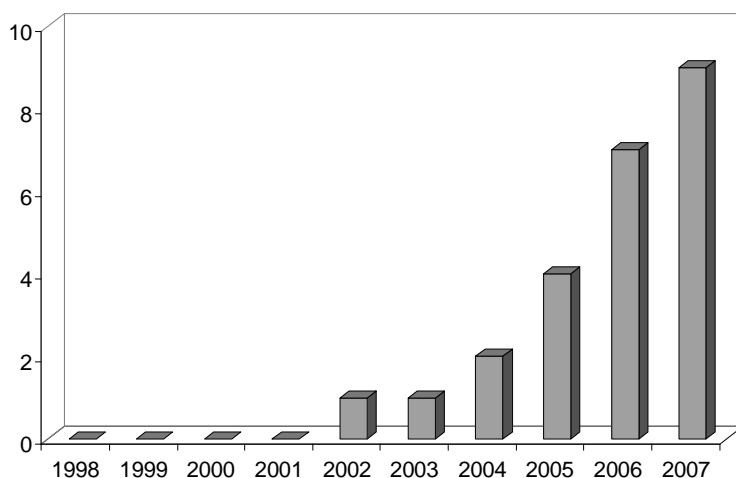


**Figure 51 : exemple de dithiolène de nickel [125]**

Un autre exemple, uniquement inorganique, a déjà été présenté au chapitre 2.1.1. Il s'agit des QD de CdTe qui absorbent à deux photons entre 1200 nm et 1600 nm.[75]

### 2.3.5 Bilan sur l'ADP dans l'IR

La première remarque à propos de ces différentes études vient de leur date de publication (Figure 52). En effet, tous ces travaux sont très récents : la plupart d'entre eux sont parus après le démarrage de ce projet de thèse. L'ensemble de ces données, notamment sur le rapport structure/activité des chromophores, n'était donc pas connu au moment où les premières manipulations de cette thèse ont démarré.



**Figure 52 : évolution du nombre de publications sur le thème « ADP dans l'IR » depuis dix ans (source : SciFinder)**

Tous les principaux chromophores issus des différentes approches sont résumés dans le tableau suivant.

**Tableau 2 : longueur d'onde d'ADP et sections efficaces dans l'IR**

Molécule	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	Méthode <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{ADP}}^c$ (nm)	$\sigma_{\text{ADP}}^{\max}$ (GM)	$\sigma^{1500\text{ d}}$ (GM)	référence
<b>2.3.b</b>	740	WLC <sup>e</sup>	1440	1500	600	[100]
<b>2.3.c</b>	889	Z-scan	1064	2900	0	[101]
<b>2.3.d</b>	587	TPIF	1050	1300	0	[102]
<b>2.3.e</b>	670	TPIF	1240	480	0	[103]
<b>2.3.f</b>	832	Z-scan	1100	18000	800	[104]
<b>2.3.h</b>	760	Z-scan	1310	200	nc <sup>f</sup>	[106]
<b>2.3.i</b>	770	Z-scan	1340	60	nc	[106]
<b>2.3.j</b>	-	Z-scan	1350	30	0	[108]
<b>2.3.k</b>	720	Z-scan	1380	7000	nc	[111]
<b>2.3.l</b>	1100	Z-scan	1400	8000	4000	[113]
<b>2.3.m</b>	1150	Z-scan	1260	15400	nc	[114]
<b>2.3.n</b>	900	Z-scan	1400	16900	nc	[115]
<b>2.3.o</b>	-	Z-scan	1410	12700	nc	[117]
<b>2.3.p</b>	-	Z-scan	1440	6400	nc	[120]
<b>2.3.q</b>	850	TPIF	1200	115 000	nc	[121]
<b>2.3.r</b>	-	TPIF	1400	50	0	[122]
<b>2.3.s</b>	-	TPIF	1300	20	0	[123]
<b>2.3.t</b>	980	Z-scan	1300	5000	400	[125]

<sup>a</sup> Longueur d'onde maximale d'absorption linéaire ; <sup>b</sup> Méthode de mesure de la section efficace d'ADP ; <sup>c</sup> longueur d'onde maximale d'ADP ; <sup>d</sup> section efficace d'ADP à 1500 nm ; <sup>e</sup> White light continuum, méthode pompe sonde de mesure de l'ADP [100] <sup>f</sup> la valeur n'est probablement pas nulle mais n'est pas communiquée par les auteurs.

Il est important de noter qu'il n'existe pas encore de méthode généralisée pour mesurer l'ADP à ces longueurs d'ondes, bien que le Z-scan soit la méthode la plus couramment utilisée. La comparaison des différentes « valeurs brutes » de  $\sigma_{\text{APD}}$  n'a de sens que lorsque ces dernières ont été mesurées de la même manière. Par exemple, la comparaison de toutes les porphyrines synthétisées par Osuka et coll. est pertinente. Par contre, il est plus délicat de comparer ces

porphyrines, dont l'ADP a été mesurée par Z-scan et les QD dont l'ADP a été mesurée par la méthode de collecte de fluorescence.

A la lumière de ces différentes études, il apparaît qu'il existe des structures moléculaires qui permettent d'obtenir des sections efficaces d'ADP très importantes dans l'IR. Parmi elles, certaines sont même des candidats potentiels pour la LO aux fréquences télécoms. Par contre, la synthèse de ces composés comporte souvent de multiples étapes de synthèse, ce qui est un inconvénient dans l'optique de synthétiser des chromophores en large quantité (échelle du gramme). De plus, la solubilité des composés, qui est un paramètre indispensable pour la LO, est rarement mentionnée.

Bien qu'aucune étude n'ait encore rapportée de telles propriétés, la synthèse de chromophores organiques absorbant à deux photons pour la LO à 1500 nm semble donc être une approche prometteuse.

C'est dans ce contexte que le sujet de cette thèse a démarré. Etant donné qu'en 2005, peu d'études étaient publiées, l'équipe CPO du laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon et Thalès ont donc décidé d'entamer une étude sur le potentiel des heptaméthines cyanines pour la LO dans l'IR. En effet, ces composés sont des colorants absorbant dans le proche IR qui sont synthétisables en peu d'étapes, et sont donc particulièrement adaptés à une étude des relations structure/activité ONL et à une fonctionnalisation ultérieure pour éventuellement synthétiser des matériaux moléculaires. La deuxième partie de cette thèse, constituée de quatre chapitres, décrit l'ensemble des résultats obtenus avec cette famille de composés.



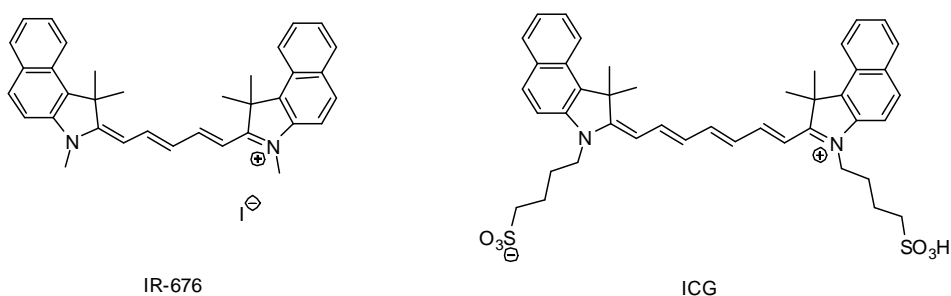


---

# PARTIE II



La Figure 53 présente deux exemples de cyanines commerciales couramment utilisées pour l'imagerie biologique : l'IR-676, et l'ICG (indocyanine green) qui a reçu l'approbation de la Food and Drug Administration pour l'utilisation sur des sujets humains.[130] En outre, ce composé est couramment utilisé en tant que référence de fluorescence dans le proche IR.[131]



Le problème des composés comportant des doubles liaisons successives est lié à l'instabilité de ces dernières. Un moyen de remédier à ce problème est de stabiliser l'édifice en insérant certaines

doubles liaisons dans un cycle, comme dans le cas de la Figure 54. De plus, les nombreux sites de fonctionnalisation ( $R_i$ , Y) peuvent permettre d'optimiser la solubilité et l'absorption. C'est donc ce type de structures que nous allons synthétiser.

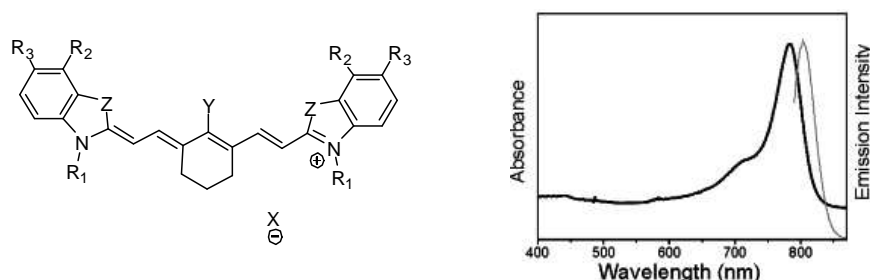


Figure 54 : exemple d'heptaméthine et propriétés optiques caractéristiques

## 3.2 Propriétés caractéristiques des heptaméthines

### 3.2.1 Structure caractéristique des cyanines : définition d'une polyméthine idéale

Une polyméthine cyanine peut être représentée par deux formes mésomères avec la charge positive localisée sur un atome d'azote ou sur l'autre. Chaque liaison carbone-carbone peut alors être décrite par une liaison simple dans un cas, et par une double liaison dans l'autre cas.[27,78] Une polyméthine cyanine possède donc une forme non alternée dans laquelle chaque liaison peut être considérée comme égale à 1,5 (forme intermédiaire entre la simple liaison et la double liaison) : il s'agit de la polyméthine idéale (aussi nommée IPS, « Ideal Polymethine State »). [88] La propriété qui caractérise une polyméthine cyanine est donc l'égalisation des longueurs de liaison le long de la chaîne carbonée.

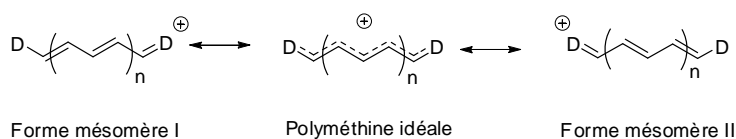


Figure 55 : rappel des différentes formes mésomères des cyanines

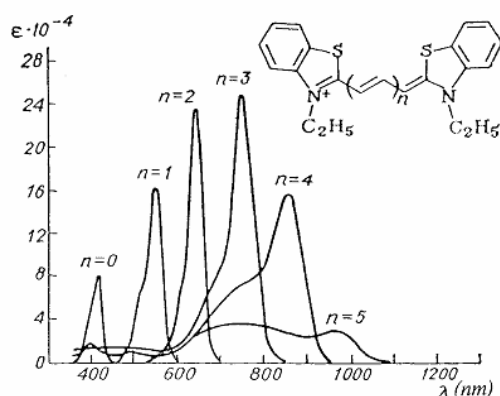
En 1999, Marder et coll. ont obtenu pour la première fois la structure cristallographique d'une tridecaméthine possédant une alternance de simples et de doubles liaisons.[134] Cette évidence expérimentale illustre le fait qu'une polyméthine peut aussi exister à l'état dissymétrique et qu'il existe donc des déviations par rapport à la polyméthine idéale. Cette observation a été expliquée par des phénomènes semblables aux distorsions de Peierls dans le polyacétylène.[80]

### 3.2.2 Propriétés optiques des cyanines et définition de la limite cyanine

L'absorption des heptaméthines cyanines est caractérisée par un pic fin possédant un épaulement aux hautes énergies, situé dans le proche IR (Figure 54).

L'allongement de la chaîne conjuguée et le renforcement du caractère électrodonneur des groupements latéraux permet d'augmenter la longueur d'onde d'absorption (Figure 56).[135] Cette théorie est vérifiée pour les cyanines à faible nombre d'atomes de carbones. Cependant, elle prédit que pour une chaîne infinie, les composés devraient posséder un caractère métallique. Or, à partir de cinq ou sept carbones (selon les groupements latéraux), l'absorption des polyméthines présente des phénomènes de déviation par rapport à cette théorie : la longueur d'onde d'absorption n'augmente plus avec le nombre de doubles liaisons et les pics s'élargissent (Figure 56). Ces observations ont amené la notion de « limite cyanine », c'est-à-dire une limite au-delà de laquelle les composés ne répondent plus à la définition de la polyméthine idéale.[88,136] Ce phénomène est fréquemment attribué à une rupture de la symétrie dans la structure polyméthine idéale.[137,138] L'isolation d'une polyméthine non idéale par Marder et coll. renforce l'idée que l'alternance des liaisons peut être à l'origine de la perte de propriétés optiques caractéristiques.[134] Outre le nombre de doubles liaisons, la nature du solvant, pour une structure fixée, peut permettre de franchir la limite cyanine. [138]

Selon certains auteurs, l'introduction du concept de « soliton » permet d'expliquer le phénomène d'absorption : la transition mise en jeu est alors appelée « transition solitonique ». [139,140] Dans cette théorie, la fonction d'onde représentant l'état fondamental est constitué d'une alternance de charge partielle sur la chaîne conjuguée. Cependant, la nature exacte de la transition mise en jeu n'a pas encore été élucidée.



**Figure 56 : évolution de l'absorption linéaire en fonction du nombre de double liaison [135]**

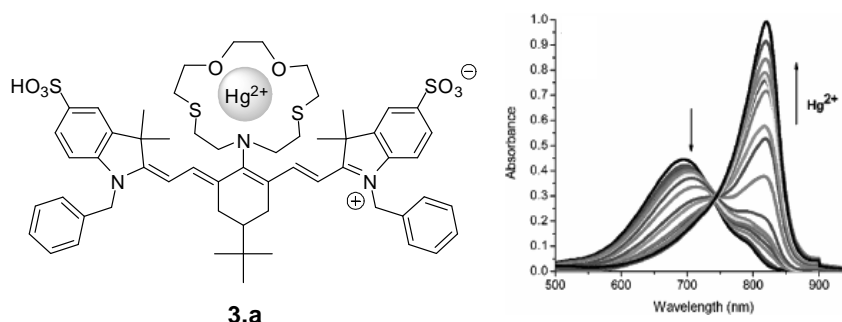
Récemment, Lepkowicz et coll. ont attribué la présence des deux bandes d'absorption caractéristiques des heptaméthines (pic fin et épaulement) à la présence de « deux états fondamentaux », l'un symétrique et l'autre non symétrique.[138] La variation d'intensité de ces deux pics en fonction du solvant ou des groupes terminaux est directement liée au peuplement relatif de ces deux états. En revanche, une autre étude théorique tend à montrer que même dans la forme symétrique, il existe un épaulement pour le spectre d'absorption et que cet épaulement est d'origine vibronique.[141,142]

### 3.2.3 Effet sur l'absorption des modifications de structure moléculaire

Comme il a été évoqué, l'absorption des cyanines peut être déplacée en modifiant l'hétérocycle latéral et plus particulièrement Z (Figure 54). En effet, la longueur d'onde d'absorption maximale d'une série d'heptaméthines passe de 830 nm à 720 nm pour Z = S, Se, CMe<sub>2</sub>, C=C, O (Figure 54). Plus l'hétérocycle est riche en électrons, plus l'absorption linéaire est déplacée vers le rouge.[143] La nature des groupements R<sub>i</sub> a, quant à elle, très peu d'influence sur la longueur d'onde d'absorption.

La nature du groupement Y (Figure 54) a également une grande influence sur les propriétés optiques. La majorité des heptaméthines possèdent un atome de chlore en position centrale. Cet atome est introduit « par construction » au moment de la synthèse. Cependant, plusieurs équipes ont étudié l'influence de la nature de Y sur l'absorption des cyanines. Peng et coll. ont démontré que la présence d'un atome d'azote en Y change fondamentalement l'absorption : la transition intense est remplacée par une bande large et moins intense ( $\epsilon = 50000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).[144] Ce phénomène est attribué à une transition de type transfert de charge interne à la molécule. L'émission de ces composés reste peu modifiée : les molécules possèdent alors un grand décalage de Stokes (environ 150 nm), ce qui les rend particulièrement attractives pour la biologie. Nagano

et coll. ont ensuite montré que la modulation du caractère électrodonneur de l'amine permettait de moduler les propriétés optiques et donc de franchir la limite cyanine.[145] Cette méthode a été utilisée pour la détection d'ions (Figure 57).[146]



**Figure 57: influence du caractère électrodonneur de l'amine central sur l'absorption illustrée avec la détection de  $\text{Hg}^{2+}$  [146]**

En revanche, la présence en position Y d'atomes de chlore, de soufre, d'oxygène ou d'hydrogène a peu d'influence sur  $\lambda_{\text{max}}$  : le composé garde son caractère cyanine. En effet, il semble que le doublet non-liant des hétéroatomes autres que l'azote n'est pas suffisamment disponible, probablement pour des raisons d'électronégativité.

L'influence de la nature du contre-ion sur les propriétés des cyanines a été relativement peu étudiée. En effet, ces anions sont introduits « par construction » au cours de la synthèse. Deux études décrivent cependant l'influence du contre-ion. La formation de paires d'ions dans les solvants non-dissociants entre une cyanine et un contre-ion chiral peut amener la formation de complexes chiraux ou l'énantio-différentiation de cyanines chirales.[147,148] La nature du contre-ion peut également avoir une influence sur les propriétés d'agrégation.[149] En effet, l'agrégation des cyanines est un phénomène couramment décrit, et pouvant fortement influencer les propriétés optiques.[89] L'étude de la linéarité de l'absorption devra donc être effectuée afin de déterminer s'il y a agrégation en solution.

#### 3.2.4 Propriétés optiques non-linéaires et limitation optique

Les propriétés d'ADP des cyanines ont été décrites au paragraphe 2.3.2 : ces chromophores possèdent des sections efficaces d'ADP modérées dans l'IR (quelques centaines de GM au maximum). Cependant, des mesures de LO dans le visible ont déjà été effectuées avec des heptaméthines : celles-ci possèdent des propriétés d'absorption à l'état excité intéressantes.[150] Ces composés semblent donc adaptés pour effectuer des mesures de LO aux fréquences des télécommunications.



Il existe donc de nombreuses possibilités d'ingénierie moléculaire sur les heptaméthines qui permettent de modifier la longueur d'onde d'absorption et/ou la solubilité, et d'introduire des groupements fonctionnels. Nous allons maintenant étudier comment synthétiser de telles molécules.

### 3.3 Synthèse d'heptaméthines : étude bibliographique

L'une des particularités des cyanines est que leur synthèse s'effectue en peu d'étapes. Classiquement, la synthèse d'heptaméthines s'effectue en trois étapes, qui sont représentées Figure 58.[143] La première étape est la synthèse de l'hétérocycle **3.b**. Ces synthons sont souvent des hétérocycles azotés portant un méthylène activé, formés par alkylation d'une base de type indole par un dérivé halogéné. Cette synthèse se fait souvent en une seule étape, avec des rendements corrects ( $r > 50\%$ ). [143] La deuxième étape est la synthèse du pont transmetteur. Le pont central des heptaméthines **3.c** est un dérivé de la cyclohexanone possédant une fonction aldéhyde et une fonction énol formé par réaction de Vilsmeier-Haack. C'est au cours de cette étape que l'atome de chlore est introduit. Par la suite, ce composé sera appelé « bis-aldéhyde ». Ce composé, qui est très réactif, peut être converti en bis-iminium, réputé plus stable.[143] Enfin la synthèse de la cyanine **3.d** se fait en une étape par réaction de Knoevenagel entre le bis-aldéhyde et le méthylène de l'hétérocycle. Plusieurs méthodes de synthèse sont décrites : synthèse sans catalyseur ou en catalyse basique.[143,151] Les rendements pour ce type de réaction sont souvent compris entre 50% et 70%.

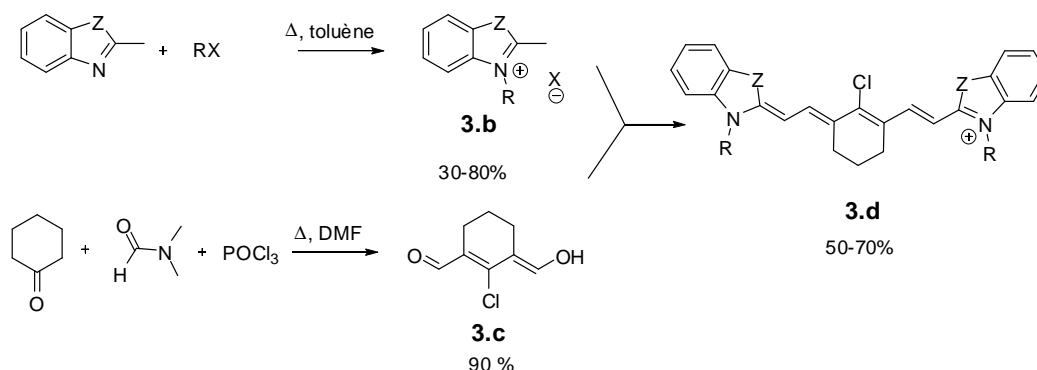
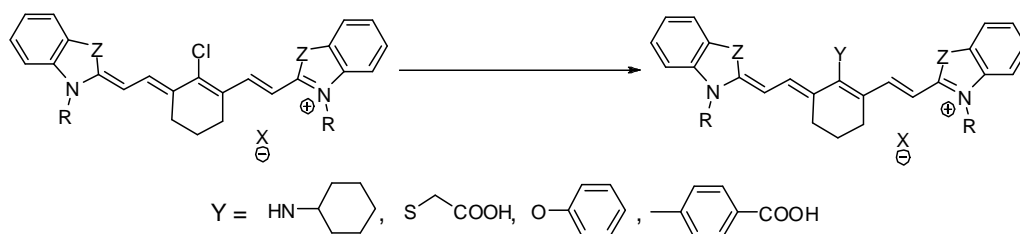


Figure 58 : synthèse d'heptaméthines[143]

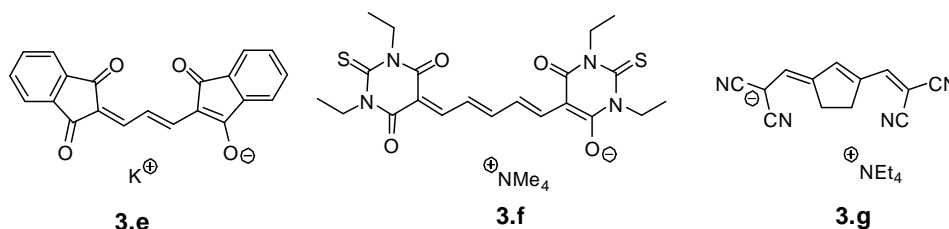
En raison de la relative instabilité du bis-aldéhyde **3.c**, la modification sur la position centrale (notée Y dans le paragraphe précédent) est effectuée lors de la dernière étape, c'est-à-dire sur la cyanine **3.d**. Peng et coll. ont montré que la réaction d'addition-élimination du chlore était réalisable par une amine ou par un thiol.[152] Par contre, la substitution par un alcool se fait quasiment exclusivement par un phénolate.[129] En effet, une seule étude relate la substitution du chlore par un alcoolate primaire.[153] Enfin, alors que beaucoup de travaux présentaient les

chloro-heptaméthines comme non réactives vis-à-vis du couplage carbone-carbone, Achilefu et coll. ont prouvé que les cyanines hydrosolubles pouvaient réagir dans les conditions de Suzuki avec des acides arylboroniques. [154,155]



**Figure 59 : exemples de réaction de substitution de l'atome de chlore**

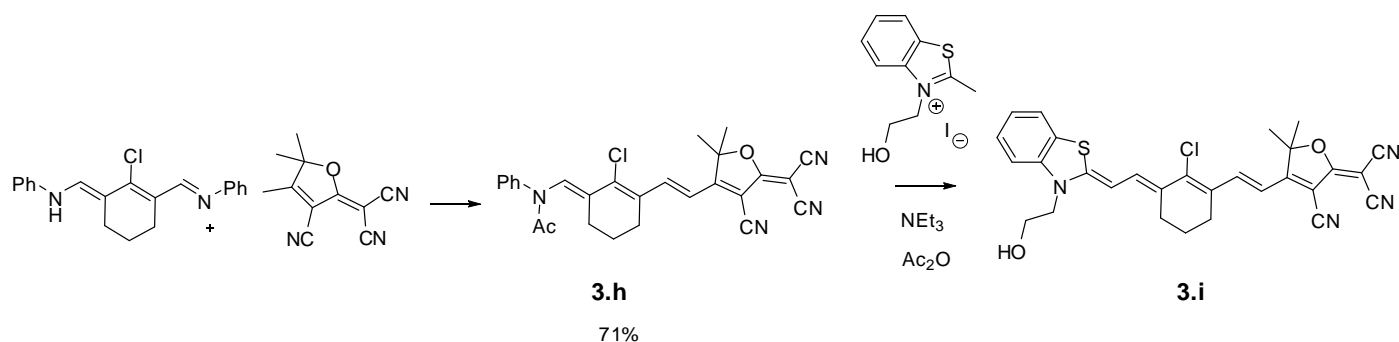
Dans les exemples que nous venons d'étudier, la charge délocalisée est positive, car l'hétérocycle utilisé est un groupement donneur d'électrons. Alors qu'il existe un grand nombre de publications relatives à ces composés, il n'existe que très peu d'exemples de cyanines de type AA<sup>-</sup> dans lesquelles une charge négative est délocalisée sur la chaîne conjuguée. Ces composés sont appelés des oxonols. Les publications concernées relatent les propriétés spectroscopiques de ces composés qui sont décrites comme comparables à celle des cyanines cationiques. En revanche, la synthèse de ces composés est rarement détaillée. [156-158]



**Figure 60 : exemples de cyanines anioniques [156-158]**

Tous ces exemples sont relatifs à des cyanines symétriques. En effet, c'est ce type de structures qui est utilisé dans la majorité des applications. Cependant, il existe quelques exemples de cyanines dissymétriques.[143] Ces molécules, de type D<sub>1</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup> sont utilisées notamment pour faire réagir sélectivement une partie de la molécule avec une fonction biologique. Contrairement au cas des cyanines symétriques, la synthèse des composés dissymétriques est relativement mal décrite : les auteurs utilisent généralement des réactions « one pot » qui produisent le produit souhaité avec un faible rendement. En effet, la molécule cible est obtenue en mélange avec les deux types de cyanines symétriques.[159]

Enfin, à partir du même cycle central, Woolhouse et coll. ont décrit la synthèse de chromophores push-pull (**3.i**, Figure 61). [160]



**Figure 61 : synthèse de chromophore donneur - accepteur [160]**

A travers cette étude bibliographique, il apparaît que les cyanines sont des chromophores absorbant dans le proche IR synthétisables en peu d'étapes et possédant de nombreux sites de fonctionnalisation qui peuvent permettre de modifier la longueur d'onde maximale d'absorption afin d'optimiser l'ADP éventuelle autour de 1500 nm et d'envisager alors le passage au matériau pour les chromophores les plus prometteurs.

## **4 SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES D'HEPTAMÉTHINES**

### **4.1 Stratégie de synthèse**

Le cahier des charges que nous nous sommes fixé pour les chromophores est donc : (i) absorption linéaire autour de 750 nm, (ii) forte solubilité dans les solvants organiques, (iii) stabilité thermique et photochimique.

Ces critères ont donc été la ligne directrice pour le choix des molécules cibles (Figure 62). Le pont central de la molécule cible est un dérivé de la *tert*-butylcyclohexanone, afin d'augmenter la stabilité et la solubilité des composés. La solubilité sera également amenée par les fonctions R (= Bn, Hex). La longueur d'onde est modulable par l'intermédiaire de Z (= S, CMe<sub>2</sub>, O) et Y (= Cl, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, OPh, Ph). La possibilité d'utiliser le TCF pour synthétiser des cyanines anioniques de type AA<sup>-</sup> sera également envisagée.

La synthèse de molécules dissymétriques de type DA (avec par exemple A = TCF) ou D<sub>1</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup> est également envisagée. Pour ces deux types de molécules, le premier objectif sera l'optimisation des synthèses des aldéhydes (ou énols) intermédiaires. A partir de ces molécules dissymétriques, toute l'ingénierie sur le chlore central sera également envisagée.

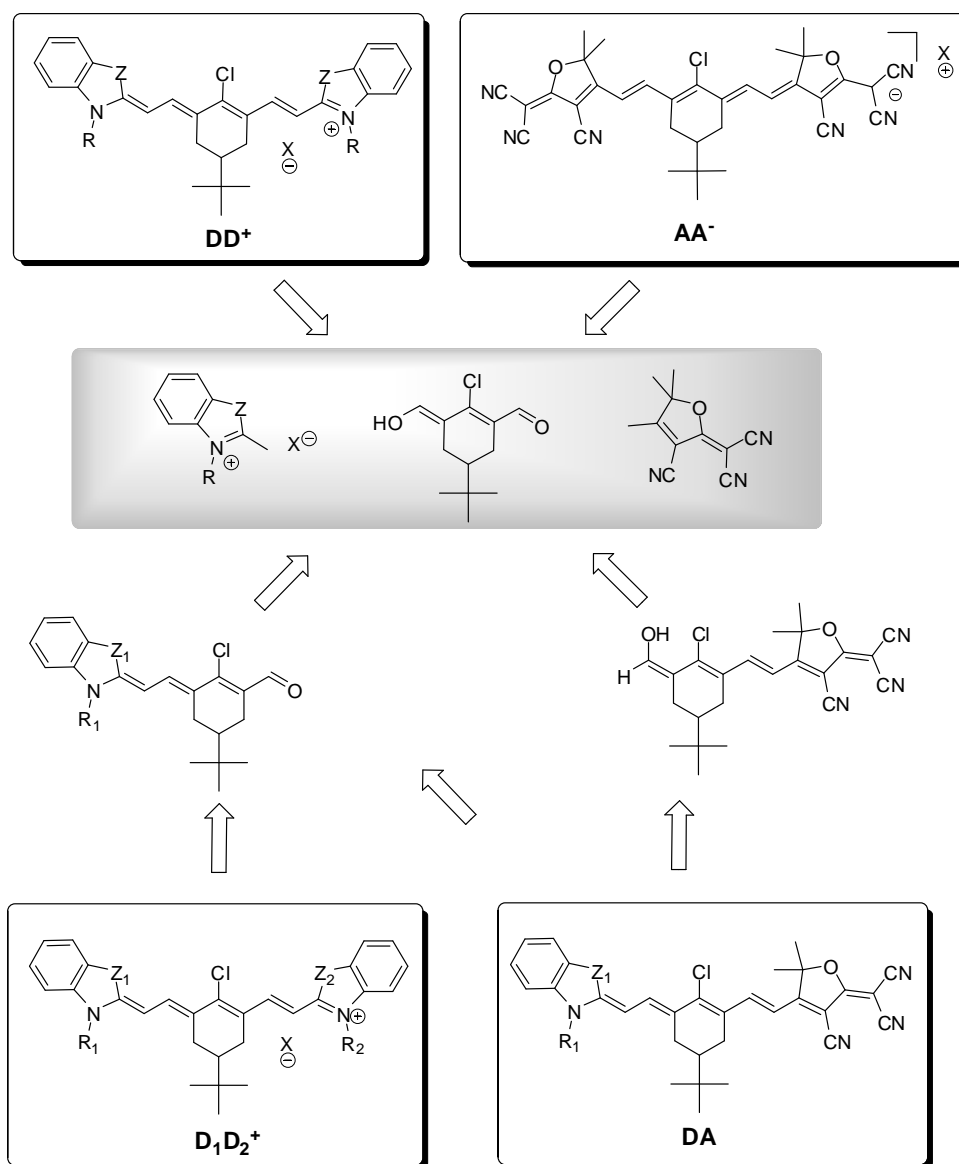


Figure 62: molécules cibles et schéma rétrosynthétique

## 4.2 Synthèse d'une famille de chloro-heptaméthines

### 4.2.1 Synthèse des synthons de départ

Le pont central **1a** dérivé de la *tert*-butylcyclohexanone a été synthétisé par réaction de Vilsmeier (POCl<sub>3</sub>, DMF) avec un rendement de 90% (Figure 63).[143] Ce produit, relativement instable, est stocké à -40°C. **1b**, analogue bromé de **1a**, a été préparé par réaction avec POBr<sub>3</sub> et du DMF. **1b** a été isolé avec un rendement de 35%. Les hétérocycles donneurs **2-5** ont été synthétisés par alkylation des bases azotées correspondantes (benzothiazol, indolénine, benzoxazol) par des dérivés halogénés. Cependant, la synthèse avec le benzoxazol (Z = O), décrit comme moins

réactif, n'a pas permis d'isoler de produits. Enfin, la synthèse du TCF **6** a été effectuée par réaction du malonitrile et de l'hydroxyméthylbutanone en présence de sodium catalytique. [161]

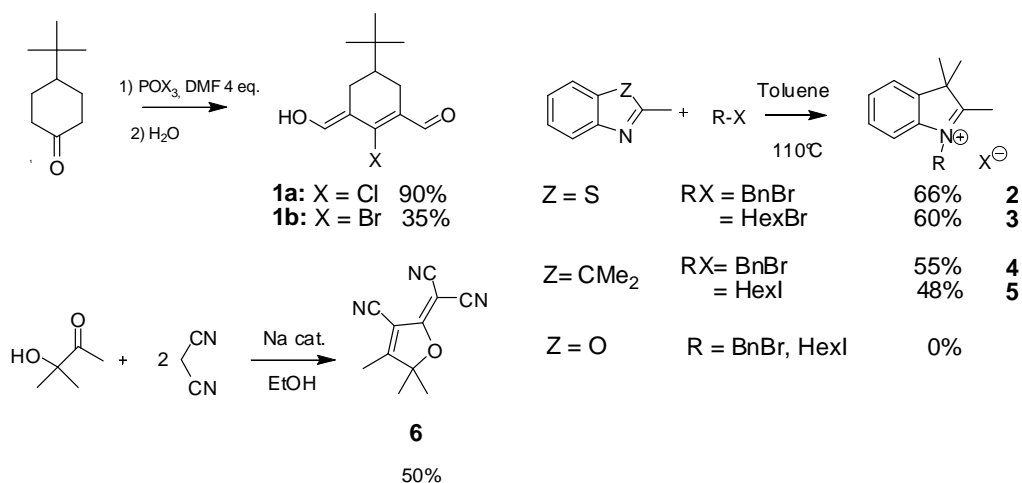


Figure 63 : synthèse des synthons de départ

#### 4.2.2 Synthèse de cyanines symétriques

La réaction de double Knoevenagel entre **1a** et **4** pendant une nuit à 70°C dans l'éthanol, en présence de pyridine catalytique a conduit à la formation de la chloro-heptaméthine **7a**[Br] (Figure 64).<sup>a</sup> Ce produit, qui se présente sous forme d'une poudre verte, a pu être isolé après précipitation dans l'éther avec un rendement de 72%. La bromo-heptaméthine **10** a été synthétisée par réaction de **1b** et **4** dans les conditions classiques (EtOH, Py cat.) avec un rendement de 45 %.

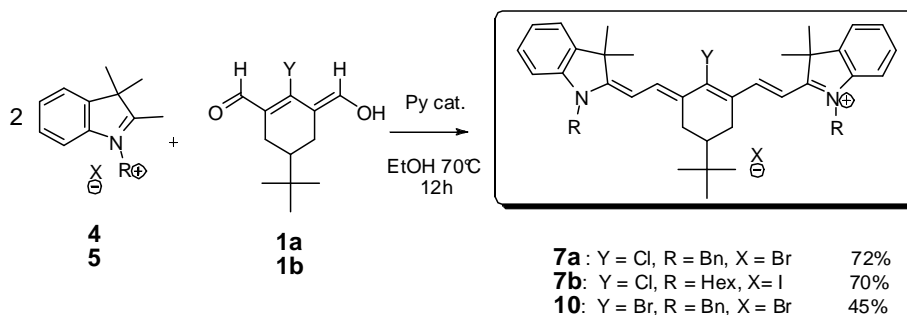
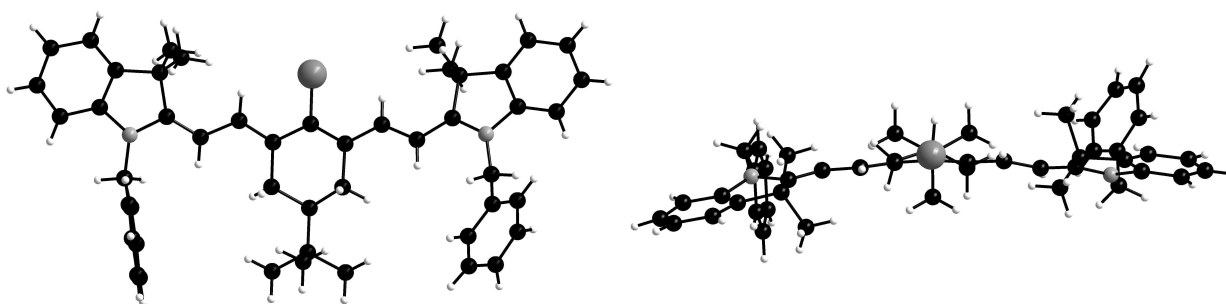


Figure 64 : synthèse des heptaméthines **7a,b** et **10**

Des monocristaux de **7a** ont pu être obtenus sous forme de cubes à reflets métalliques par évaporation lente de chloroforme-toluène. La structure cristallographique révèle que la molécule présente peu de torsion du squelette  $\pi$ -conjugué : un angle de 30° a été mesuré entre les plans

<sup>a</sup> Dans la suite, la notation **7a** fera référence à **7a**[Br], c'est-à-dire à la cyanine et son contre-anion issu de la synthèse. Lorsqu'un nouveau contre-anion sera utilisé, le composé sera noté **7a**[anion]. La même convention sera utilisée pour les autres composés chargés.

formés par les deux hétérocycles latéraux. Cependant, cet angle est davantage dû à la forme légèrement courbée de la chaîne  $\pi$ -conjuguée (Figure 65, à droite) qu'à une réelle torsion de cette chaîne. La présence du cycle central, dont la conformation est bloquée par le fragment *tert*-butyl en position équatoriale, favorise la planéité de l'édifice. La structure est de type *syn* : les deux groupements « CMe<sub>2</sub> » se situent du même côté de la chaîne conjugquée que le chlore. Une étude plus approfondie de la structure cristallographique des cyanines cationiques, notamment des longueurs de liaisons sera présentée au Chapitre 6.



**Figure 65 : structure cristallographique de 7a représentée dans le plan de la chaîne  $\pi$ -conjuguée (vue I, à gauche) et perpendiculairement à ce plan selon l'axe C-Cl (vue II, à droite)**

Les spectres RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) de **7a** sont symétriques, indiquant une totale délocalisation de la charge sur le squelette  $\pi$ -conjugué en solution (Figure 66). Cela se remarque notamment au niveau des quatre protons vinyliques qui sont regroupés en un jeu de deux doublets (<sup>3</sup>J = 14 Hz) qui intègrent chacun pour deux protons.<sup>b</sup>

<sup>b</sup> La totalité du spectre RMN <sup>1</sup>H à TA de **7a**[Br] est présentée dans l'annexe I.

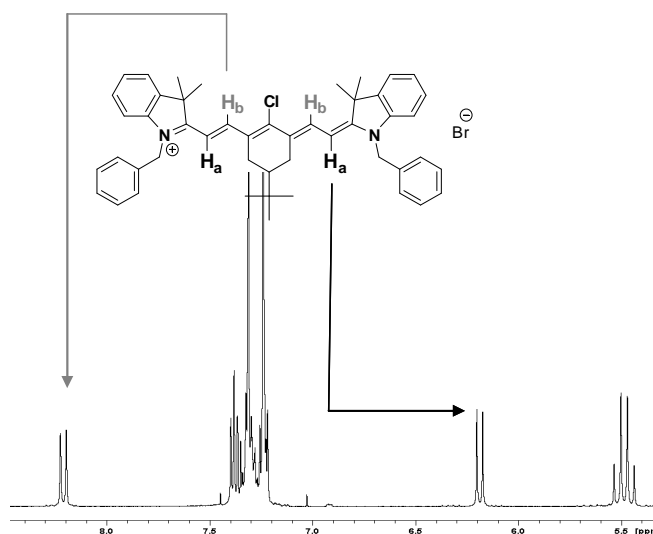
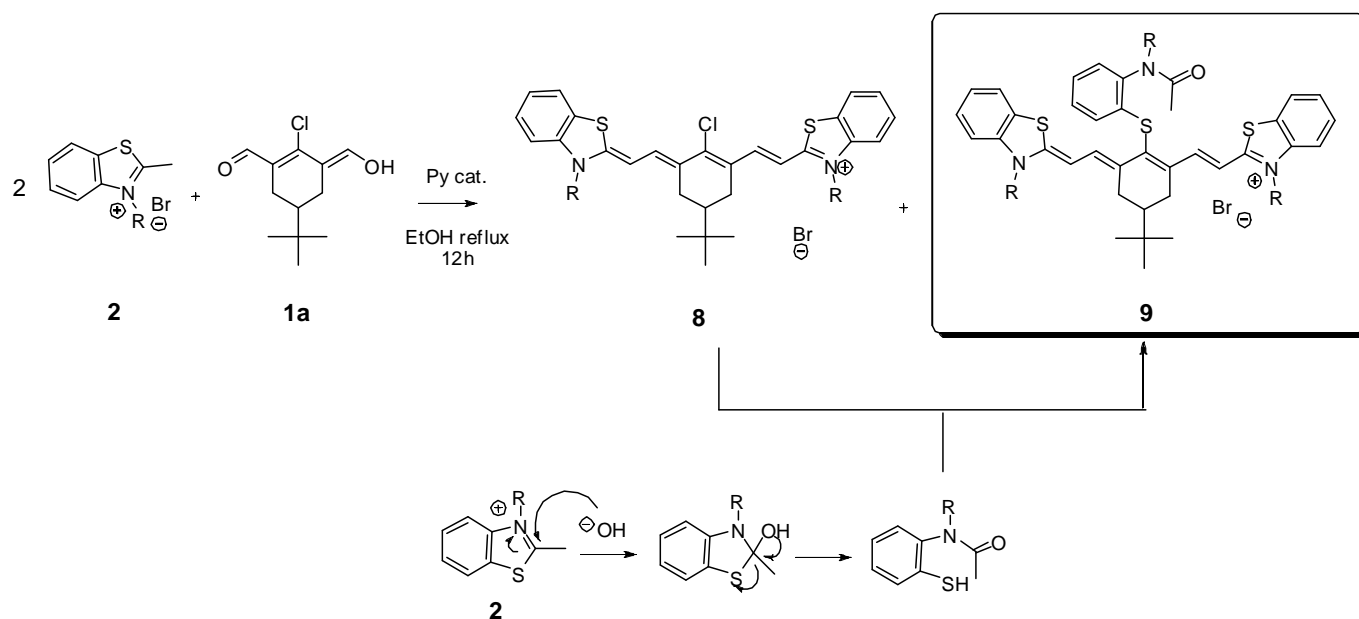


Figure 66 : partie aromatique du spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de **7a**

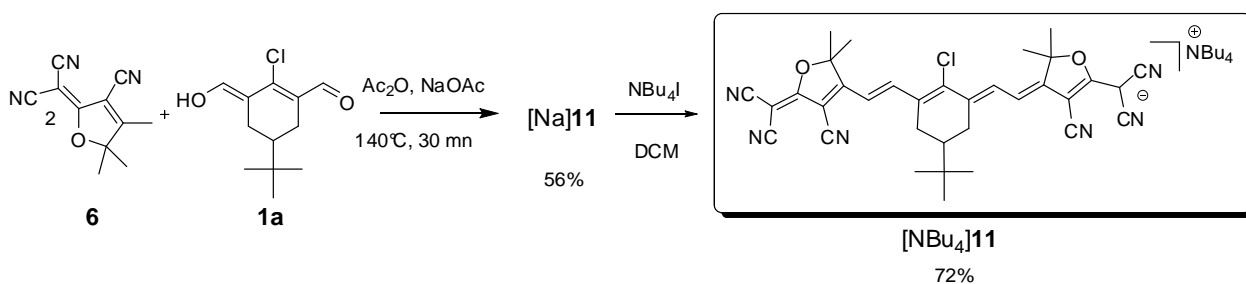
La réaction de **1a** avec **2**, une nuit au reflux de l'éthanol en présence de pyridine catalytique a permis la synthèse de la cyanine attendue **8** en mélange avec un composé issu de la substitution de l'atome de chlore central par un troisième équivalent de produit de départ (Figure 67). Cette substitution est rendue possible par l'activation de **2** par l'eau présente dans le milieu réactionnel. Cette réaction a déjà été décrite sur des composés dérivés du benzothiazol similaires.[151,162] L'instabilité de ces produits soufrés sur colonne et la solubilité équivalente de **8** et **9** n'a pas permis de les séparer. Le seul moyen d'obtenir un produit pur a été de travailler en présence d'excès de **2** (respectivement **3**) afin de convertir la totalité de **8** en **9**. **9a** (R = Bn) et **9b** (R = Hex) ont donc été obtenus avec des rendements de 70% et 60%. Un mécanisme d'obtention de **9** à partir de **8** est proposé Figure 67.





**Figure 67 : produits issus de la réaction entre 2 et 1a et mécanisme proposé pour l'obtention de 9**

Après la préparation de composés cationiques, la synthèse de cyanines anioniques a été envisagée. La réaction de double Knoevenagel entre 1 équivalent de **1** et 2,1 équivalents de **6** à 140°C pendant 30 min en présence d'acétate de sodium a permis d'isoler [Na]**11**, une cyanine de type AA<sup>-</sup>, avec un rendement après filtration sur silice de 56 % (Figure 68). Afin d'améliorer la solubilité de [Na]**11** dans les solvants organiques (le composé n'est pas soluble dans le DCM, par exemple), un changement de cation a été effectué : le sodium est remplacé par du tétrabutylammonium, qui est plus lipophile, par réaction de [Na]**11** avec NBu<sub>4</sub>I.



**Figure 68 : synthèse de 11**

Des monocristaux de [Na]**11** ont pu être obtenus par évaporation lente de méthanol-toluène. Comme **7a**, **11** possède une structure quasi-plane avec un angle entre les deux hétérocycles de 26°. De plus, les longueurs des liaisons C-C de la chaîne conjuguée sont quasiment identiques

(1,39 Å) et intermédiaires entre une simple et une double liaison. La principale différence avec **7a** se situe au niveau conformationnel : **11** présente une structure de type *anti*. En effet, les deux groupements « CMe<sub>2</sub> » latéraux se situent de part et d'autre de la chaîne conjuguée.

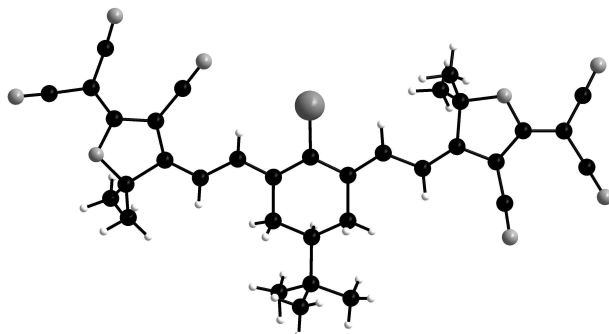
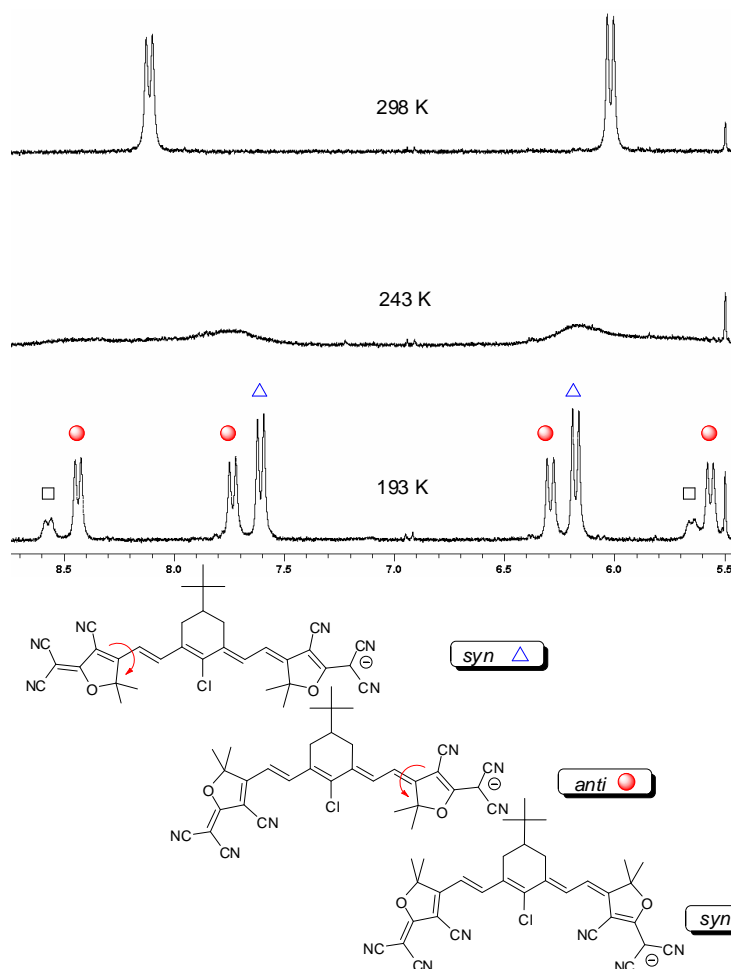


Figure 69 : structure cristallographique de **11**

Cette structure inattendue nous a poussés à examiner la dynamique moléculaire en solution par RMN <sup>1</sup>H (Figure 70).<sup>c</sup> A 298 K dans le DCM, [NBu<sub>4</sub>]**11** présente le spectre caractéristique des cyanines avec une paire de doublets (<sup>3</sup>*J* = 14 Hz) pour les protons vinyliques. La molécule est symétrique, comme le montre la Figure 70. A 243 K, ces signaux coalescent et à 193 K, trois jeux de signaux apparaissent : deux jeux de deux doublets et un jeu de quatre doublets avec un ratio de 10/35/55. Ces signaux ont été respectivement attribués aux trois conformations possibles : *syn*, *syn'* et *anti* (Figure 70). Ces résultats indiquent donc qu'à TA, les trois formes existent et sont en équilibre rapide : le signal observé est un signal moyen. La présence d'isomères a déjà été observée sur des chromophores push-pull contenant le TCF.[160] Il semble donc que ce groupement très électroattracteur favorise l'isomérisation.

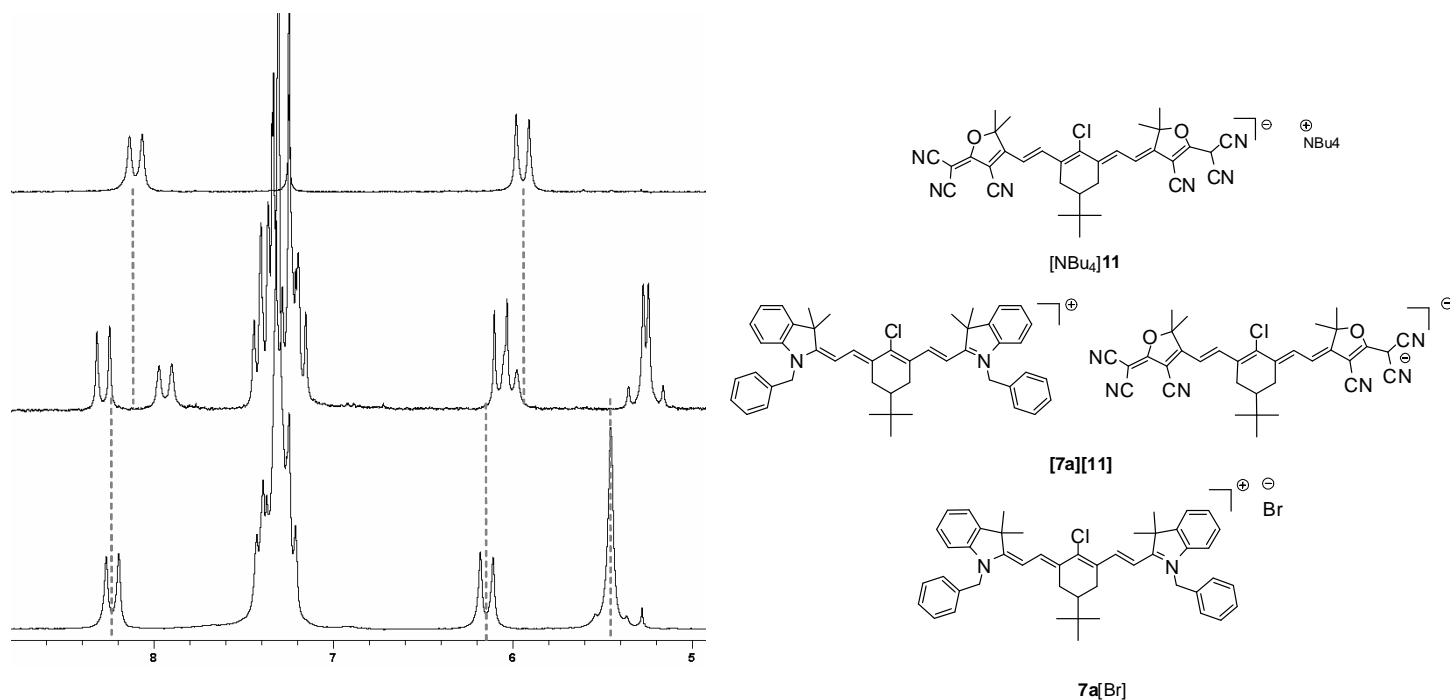
---

<sup>c</sup> La totalité du spectre RMN <sup>1</sup>H à TA de [NBu<sub>4</sub>]**11** est présentée dans l'annexe I.



**Figure 70 : évolution du spectre RMN  $^1\text{H}$  de **11** avec la température (499.84 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) et représentation des trois conformères proposés.**

Nous venons de voir la synthèse de cyanines positives et négatives. Nous avons observé par RMN  $^1\text{H}$  que le mélange de **7a**[Br] et de [Na]**11** donnait lieu en solution à un assemblage supramoléculaire dans lequel **11** devient le contre-anion de **7a**. Ce produit a pu être isolé et caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 71) et analyse élémentaire. [**7a**]**[11]** est donc formé par deux cyanines de charge opposée se servant mutuellement de contre-ion. La structure de la paire d'ions n'a pu être caractérisée par diffraction des rayons X. Des essais de cristallisation sont encore en cours afin d'étudier les interactions formées par deux cyanines.

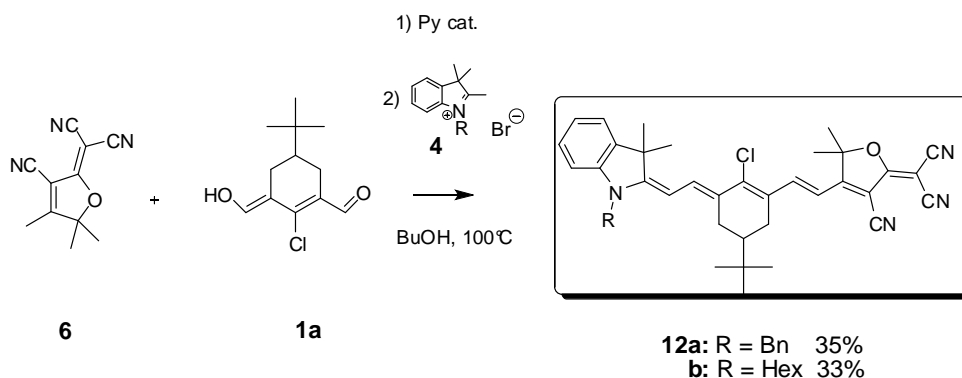


**Figure 71:** comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de  $[\text{NBu}_4]\mathbf{11}$ ,  $[\mathbf{7a}][\mathbf{11}]$ ,  $\mathbf{7a}[\text{Br}]$

Après avoir synthétisé des cyanines symétriques, nous allons maintenant nous intéresser aux composés dissymétriques.

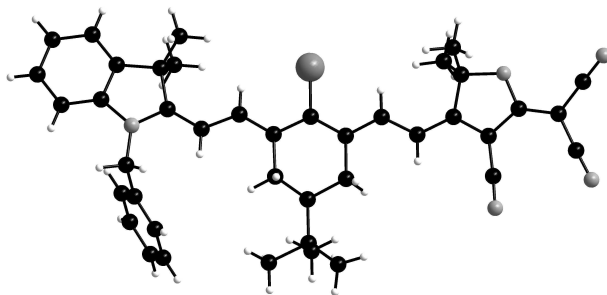
#### 4.2.3 Synthèse de composés dissymétriques

Le premier essai de synthèse de cyanines dissymétriques de type D-A a été réalisé « one pot » (Figure 72). La réaction de **1a** avec un équivalent de **6** en présence de pyridine à  $100^\circ\text{C}$  dans le butanol pendant 2 h, suivie de l'ajout d'un équivalent de **4** a permis d'obtenir le dipôle **12a** avec un rendement de 35 % après purification par chromatographie sur colonne de silice. Il est intéressant de noter que **12a** est une molécule chirale. En effet, en raison de la présence de substituants différents sur le cycle central, le carbone au pied du *tert*-butyl est asymétrique. Nous avons vérifié que **12a** se présente bien sous forme de racémique : l'analyse du composé par HPLC sur colonne chirale montre la présence de deux produits en quantité égale.

**Figure 72 : synthèse de 12 « one pot »**

Des monocristaux de **12a** ont pu être obtenus sous forme d'aiguilles dorées, par évaporation lente de DCM-méthanol.

La structure de **12a** est typique d'un polyène de type donneur-accepteur : la structure est plane avec un angle de 11° entre les deux hétérocycles latéraux et présente une alternance de simples liaisons ( $d = 1,43 \text{ \AA}$ ) et de doubles liaisons ( $d = 1,36 \text{ \AA}$ ). Le composé a cristallisé sous forme de dimères formés des deux énantiomères de **12a**.

**Figure 73 : structure cristallographique de 12a**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **12a** à TA présente quatre doublets pour les quatre protons vinyliques. Comme dans le cas du composé **11** de type AA<sup>-</sup>, l'étude des spectres RMN  $^1\text{H}$  à température variable montre une coalescence des signaux des protons vinyliques vers 223 K, indiquant une libre rotation à TA du groupement TCF. Cette libre rotation est confirmée par la présence de couplages en RMN NOESY entre les deux types de protons vinyliques et les méthyles du TCF.

Ce composé nous semblant particulièrement prometteur du point de vue de ses propriétés physiques, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de sa synthèse, qui passe par l'isolation du monoaldéhyde intermédiaire **13** (Figure 74).

Nous avons pris comme point de départ la réaction de Knoevenagel entre le TCF **6** et le bis-aldéhyde **1a**. Woolhouse et coll. ont montré que la réaction entre deux composés similaires dans l'anhydride acétique permettait la synthèse du composé de mono-condensation (Figure 61, page 71).[160] Dans notre cas, cette réaction a produit uniquement **11** (issu de la double condensation) ainsi que les produits de départ n'ayant pas réagi (Figure 74).

Le Tableau 3 suivant récapitule les essais d'optimisation de la synthèse de **13**. L'objectif de cette optimisation a été d'obtenir le meilleur rendement possible en **13** tout en consommant entièrement le TCF **6**, qui est un produit difficilement éliminable, que ce soit par chromatographie ou par recristallisation.

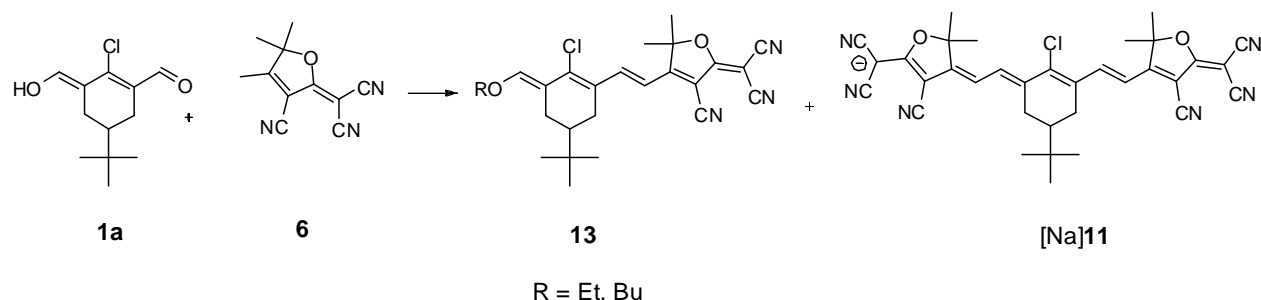


Figure 74 : produits issus de la synthèse de **13**

Tableau 3 : optimisation de la synthèse de **13**

solvant	catalyseur	t	T (°C)	Conversion en <b>6</b> <sup>a</sup>	Sélectivité de <b>13</b> <sup>b</sup>
				(%)	(%)
Ac <sub>2</sub> O	NaOAc	30 min	120	100	0
BuOH	Py	2 h	100	50	50
EtOH	Py	4 h	reflux	80	90
EtOH	---	4 h	reflux	50	99
EtOH	---	16 h	70	99	99

<sup>a</sup> déterminée par RMN <sup>1</sup>H du brut réactionnel ; <sup>b</sup> par rapport à **11**, déterminée par RMN <sup>1</sup>H du brut réactionnel

Il apparaît dans ces tentatives que l'aldéhyde **13** est relativement réactif vis-à-vis de la réaction de Knoevenagel : à chaud et en présence de base, la réaction a tendance à former **11**, le produit issu de la double Knoevenagel. Cependant, en l'absence de catalyseur, des variations de température ont permis d'optimiser la synthèse de **13** : la réaction entre **1a** et **6** pendant une nuit à 70°C dans l'éthanol a permis d'isoler **13**, un solide rouge, avec un rendement de 93%. L'analyse par RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) du composé formé montre qu'une molécule de solvant entre dans la structure de **13** (éthanol dans le cas de la molécule finalement isolée).

La réaction de Knoevenagel entre l'éther d'énol **13** et **4**, une nuit dans le méthanol en présence de pyridine catalytique, a permis la synthèse du dipôle **12a** avec un rendement de 92% après colonne chromatographique, soit un rendement global sur les deux étapes de 86% contre 35% pour la synthèse « one pot ».

Afin de synthétiser des cyanines dissymétriques de type  $D_1D_2^+$ , la synthèse du monoaldéhyde **14** (Figure 75) a été envisagée, en se basant sur l'optimisation déjà effectuée pour **13**.

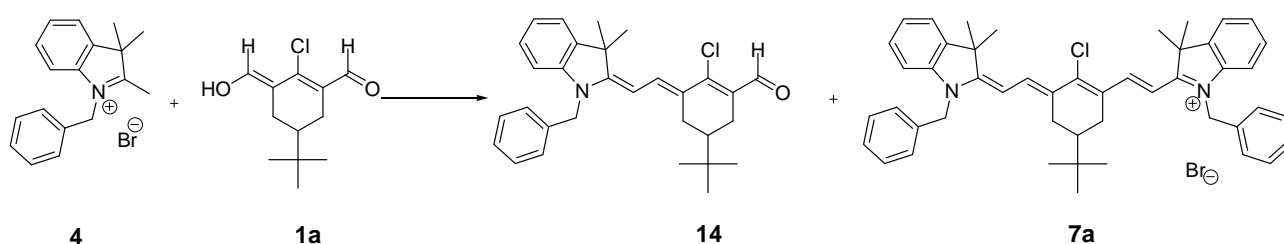


Figure 75 : synthèse de **14**

Le Tableau 4 récapitule les tentatives d'optimisation de la synthèse de **14**.

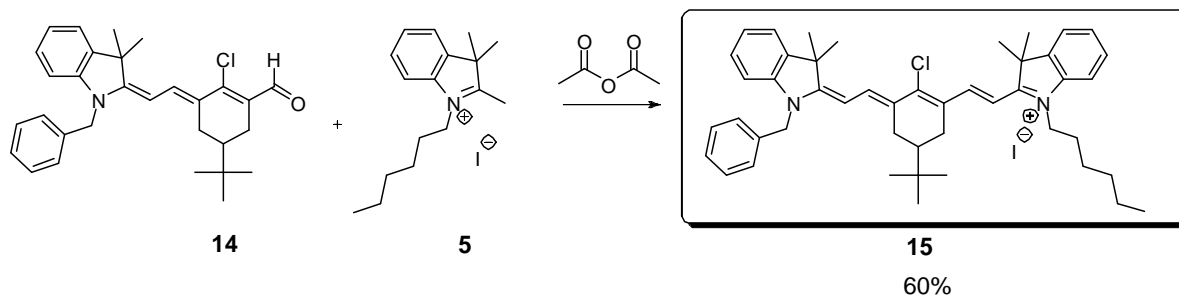
Tableau 4 : optimisation de la synthèse de **14**

Eq de <b>1a</b>	Solvant	t	T (°C)	sélectivité de <b>14</b> (%) <sup>a</sup>
1.1	BuOH	1 h	100	63
1.1	AcOAc	30 min	100	0
1.1	EtOH	10 h	50	75
1.1	EtOH	24 h	TA	Pas de réaction
1.1 <sup>b</sup>	EtOH	12 h	50	80

<sup>a</sup> par rapport à **7a**, déterminée par RMN  $^1\text{H}$  du brut réactionnel ; <sup>b</sup> ajout de **4** goutte à goutte pendant 4h

Comme le montre les résultats du Tableau 4, la réactivité du « bis-aldéhyde » **1a** et du monoaldéhyde **14** sont à peu près semblables. La diminution de la température permet de favoriser la « mono-Knoevenagel », mais cette réaction étant activée thermiquement, la réaction à TA n'a pas permis de former de produit. Le meilleur rendement en **14** a donc été obtenu lorsque **4** est ajouté goutte à goutte afin de le maintenir en défaut dans le milieu réactionnel. Ce mode opératoire a permis d'obtenir **14** avec un rendement de 45% (le produit se dégrade partiellement sur la colonne, nécessaire pour séparer **14** de **7a**).

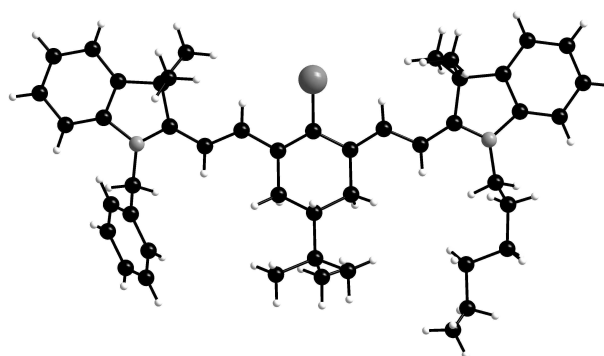
A partir de **14**, la cyanine dissymétrique **15** a pu être synthétisée par réaction avec **5** à 100°C dans l'anhydride acétique avec un rendement de 60% (Figure 76).



**Figure 76 : synthèse de la cyanine 15 de type D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>**

Le rendement de cette séquence réactionnelle reste relativement faible (27% sur deux étapes). Elle permet cependant, grâce à l'isolation du monoaldéhyde **14**, une purification facile de la cyanine synthétisée au cours de la deuxième étape.

Des monocristaux de **15** ont été obtenus sous forme d'aiguilles dorées par évaporation lente de chloroforme-toluène. **15** a cristallisé avec un mélange I<sup>-</sup> et I<sub>3</sub><sup>-</sup> comme contre-ion (I<sub>3</sub><sup>-</sup> est issu de l'oxydation in situ de I<sup>-</sup>). **15** présente un angle de 27° entre les deux hétérocycles, ce qui est inférieur à la valeur obtenue pour le composé symétrique DD<sup>+</sup> **7a**, probablement en raison de la plus faible gêne stérique liée au groupement hexyl par rapport au groupement benzyl (Figure 77). La structure est également de type *syn*. Comme dans le cas de la molécule dissymétrique **12a**, la structure cristalline est formée des deux énantiomères en mélange racémique.



**Figure 77 : structure cristallographique de 15**



#### 4.2.4 Propriétés optiques des chloro-heptaméthines cyanines

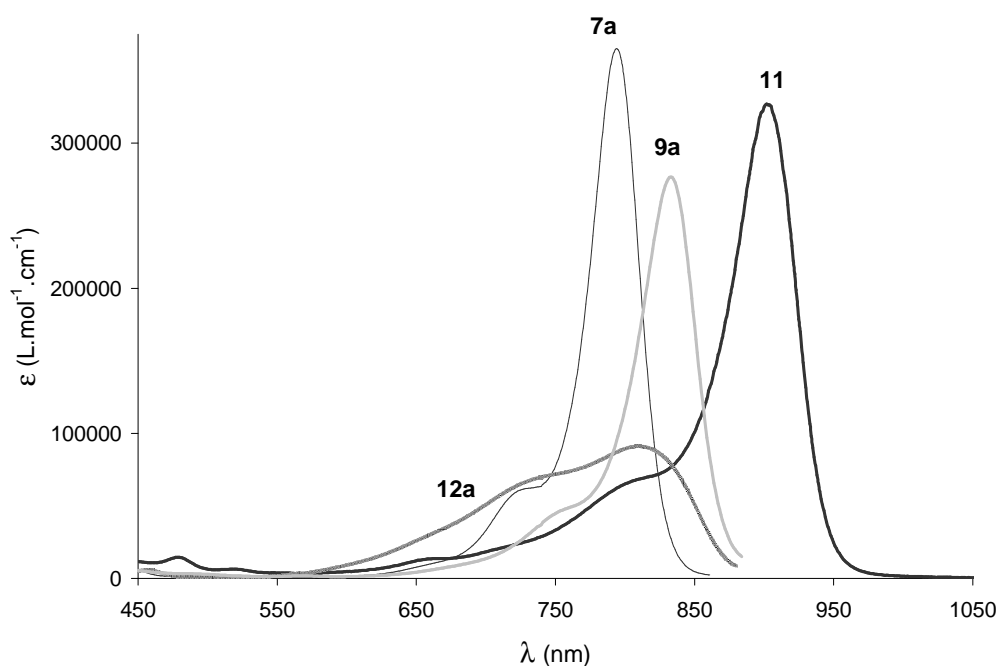
Dans cette première partie, une famille de chloro-heptaméthines cyanines de type  $DD^+$ ,  $D_1D_2^+$ ,  $AA^-$  et  $DA$  a été synthétisée. Les données photophysiques (absorption et émission) de ces produits sont résumées dans le tableau suivant.

**Tableau 5 : propriétés photophysiques dans le DCM et stabilité thermique des chromophores synthétisés**

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	T <sub>d10</sub> (°C) <sup>a</sup>
<b>7a</b>	794	350000	817	245
<b>7b</b>	791	355000	-	245
<b>9a</b>	833	270000	850 < $\lambda_{\text{em}}$ < 900	225
<b>9b</b>	825	240000	-	210
<b>11</b>	900	325000	936	260
<b>12a</b>	810	91000	845	250
<b>12b</b>	831	112000	-	277
<b>15</b>	790	213000	816	-

<sup>a</sup> température de décomposition (10 % de perte de masse)

Les différents types d'heptaméthines chargées (**7a**, **9a**, **10**, **11**, **15**) possèdent les propriétés optiques typiques des cyanines : une bande très intense (environ 300 000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) dans le proche IR avec un épaulement aux hautes énergies. Comme attendu, les dérivés du benzothiazol ( $\lambda_{\max}(\mathbf{9a}) = 830$  nm) ont une longueur d'onde d'absorption maximale dans le DCM supérieure à celle des dérivés de l'indolénine ( $\lambda_{\max}(\mathbf{7a}) = 791$  nm), qui est un groupe donneur plus faible. En revanche, il est intéressant de noter que le composé de type  $AA^-$  **11** possède l'absorption la plus décalée vers le rouge ( $\lambda_{\max}(\mathbf{11}) = 900$  nm) sans aucune diminution de la stabilité (T<sub>d10</sub> = 260°C) ; si l'on effectue l'analogie avec les composés de types  $DD^+$ , il semblerait donc que le donneur conjugué du TCF soit un groupement électrodonneur très puissant. Le spectre d'absorption du dipôle **12a** est plus surprenant : il est constitué de deux bandes superposées et d'intensité quasi-similaire, la principale étant située à 810 nm (Figure 78). De part sa structure dipolaire, nous nous attendions à une bande unique de type transfert de charge, mais il semble que ce spectre soit en fait une forme intermédiaire entre le spectre des cyanines et le spectre d'un dipôle classique. De plus, il apparaît que la nature du substituant sur le groupement donneur (Bn ou Hex) a peu d'influence sur l'absorption (par exemple  $\lambda_{\max}(\mathbf{7a}) = 794$  nm et  $\lambda_{\max}(\mathbf{7b}) = 791$  nm).

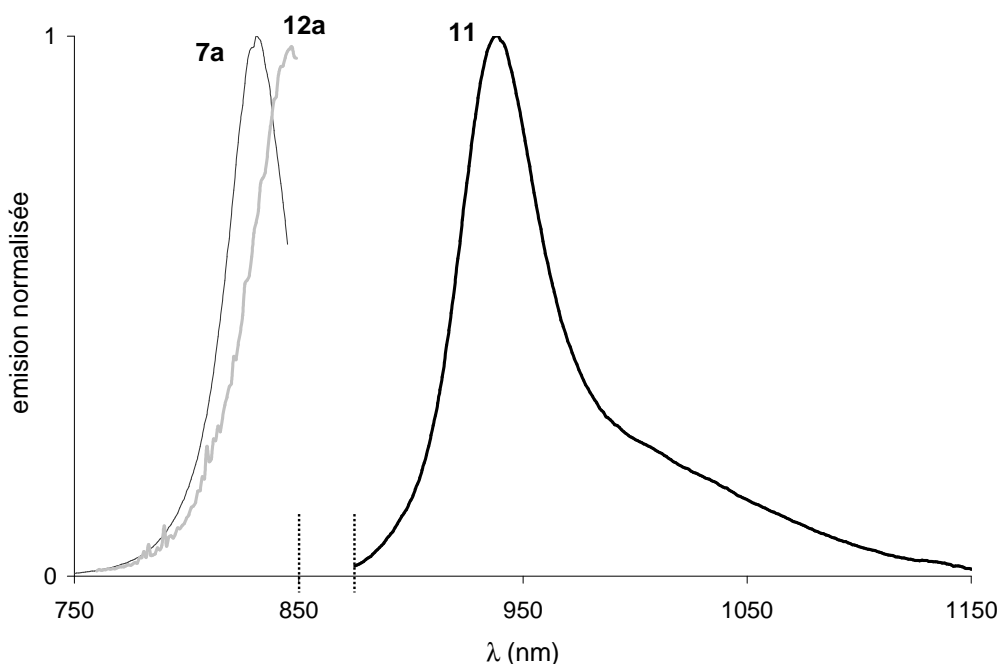


**Figure 78 : spectre d'absorption dans le DCM de 7a, 8a et 10.**

L'émission de tous ces composés est elle aussi caractéristique des cyanines : une bande fine dans le proche IR ( $\lambda_{em}(\mathbf{7a}) = 817 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}(\mathbf{11}) = 845 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}(\mathbf{11}) = 936 \text{ nm}$ ), avec un faible décalage de Stokes (quelques dizaines de nm). A titre d'exemple, les courbes d'émission de **7a**, **12a** et **11** sont représentées Figure 79.<sup>d</sup>

---

<sup>d</sup> Une courbe complète d'émission ne peut être obtenue que lorsque les composés ont un maximum de fluorescence inférieur à 800 nm (détecteur visible R928) ou supérieur à 915 nm (détecteur infrarouge InGaS). Une mesure précise de rendement quantique n'a pu être effectuée sur aucun produit.



**Figure 79 : spectres d'émission de 7a, 11, et 12a dans le DCM**

Au cours de cette première partie, la synthèse et les propriétés de cyanines symétriques et dissymétriques a été décrite. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à la dérivatisation de cette famille par substitution du chlore central. Cette étude sera restreinte à un exemple de cyanine cationique  $DD^+$  (**7a**), anionique  $AA^-$  (**11**) et dipolaire DA (**12a**).

### 4.3 Modifications moléculaires sur une famille de chloro-heptaméthines

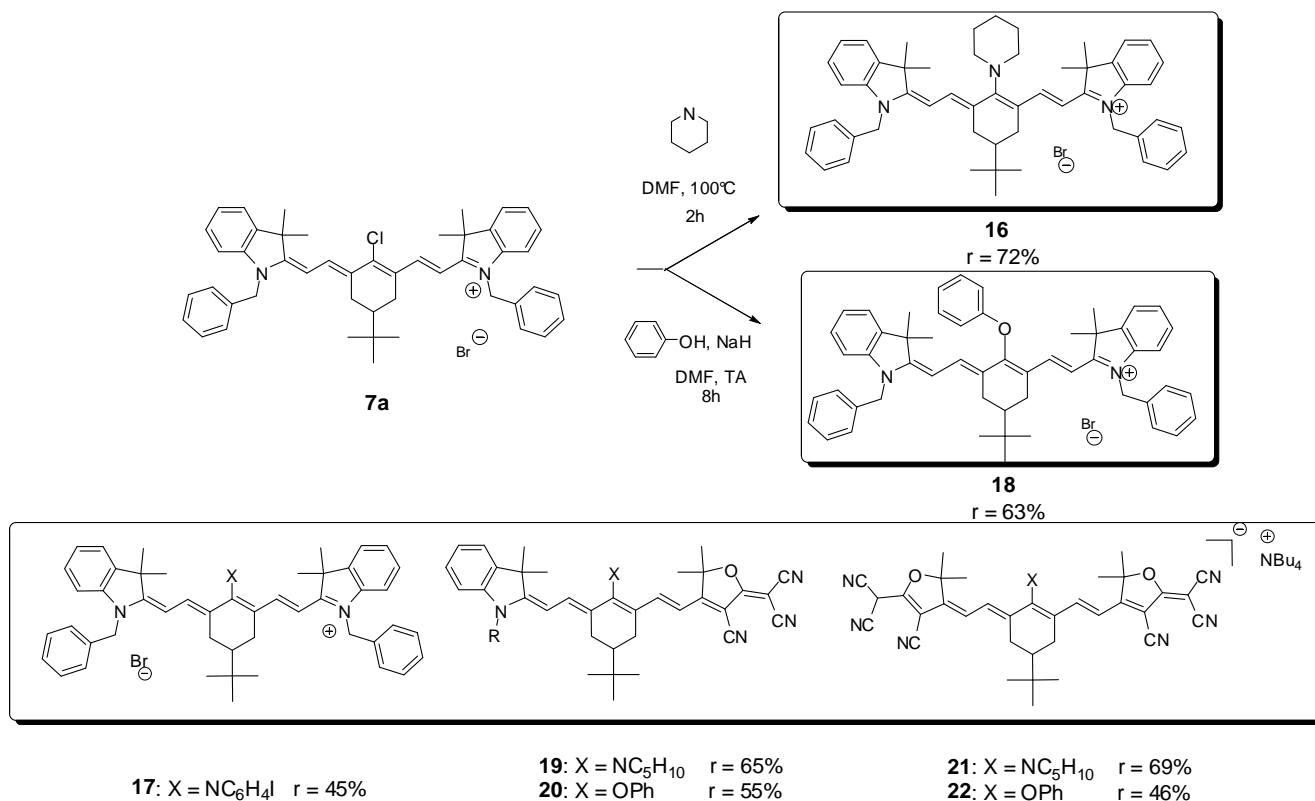
#### 4.3.1 Substitution de l'atome de chlore central des chloro-heptaméthines

D'après le paragraphe 3.2.3, la substitution du chlore central par une amine permet de diminuer la longueur d'onde d'absorption. Etant donné que les composés précédemment synthétisés ont tous une longueur d'onde d'absorption supérieure à 790 nm, cette substitution pourrait permettre d'optimiser l'absorption autour de 750 nm, qui est la longueur d'onde cible pour nos composés en vue des applications de limitation optique.

Nous avons choisi de substituer nos composés avec de la pipéridine. Comme décrit par Peng et coll. sur des cyanines cationiques  $DD^+$ , la réaction des trois chloro-heptaméthines ( $DD^+$ ,  $AA^-$  et DA) à 100°C dans le DMF en présence d'un excès de pipéridine a permis d'isoler les trois molécules cibles (**16**, **19**, **21**) avec des rendements acceptables ( $r > 60\%$ ) (Figure 80).[144] Les trois composés présentent donc la même réactivité vis-à-vis de la substitution par une amine. Un essai a été réalisé dans les mêmes conditions en utilisant la pipéridine en quantité stœchiométrique

en présence de triéthylamine (10 eq.) : la réaction a fonctionné avec un rendement légèrement inférieur ( $r = 57\%$ ). Cependant, cette méthode, qui n'utilise qu'un seul équivalent d'amine secondaire, peut s'avérer intéressante si l'on souhaite introduire un groupement fonctionnel azoté à haute valeur ajoutée. Il est décrit que l'introduction d'une amine pauvre en électrons permet d'obtenir un composé aux propriétés optiques intermédiaires entre celles des chloro-heptaméthines et celles des amino-heptaméthines.[145] La substitution du chlore a donc été réalisée avec la iodoaniline (dans laquelle le doublet de l'azote est conjugué au cycle benzénique et est donc moins disponible) pour former **17** ( $r = 45\%$ ). La substitution par un phénolate de sodium formé *in situ*, déjà décrite sur des cyanines  $DD^+$  similaires à **7a**, a fonctionné de manière équivalente sur **11** et sur **12a**, par substitution à TA dans le DMF (Figure 80).[129] Là encore, les trois types de composés présentent la même réactivité chimique. Ces composés peuvent donc être considérés comme formant une même famille. Cependant, il est relativement surprenant que des heptaméthines neutres ou sur lesquelles une charge positive ou une charge négative est délocalisée possèdent la même réactivité chimique.

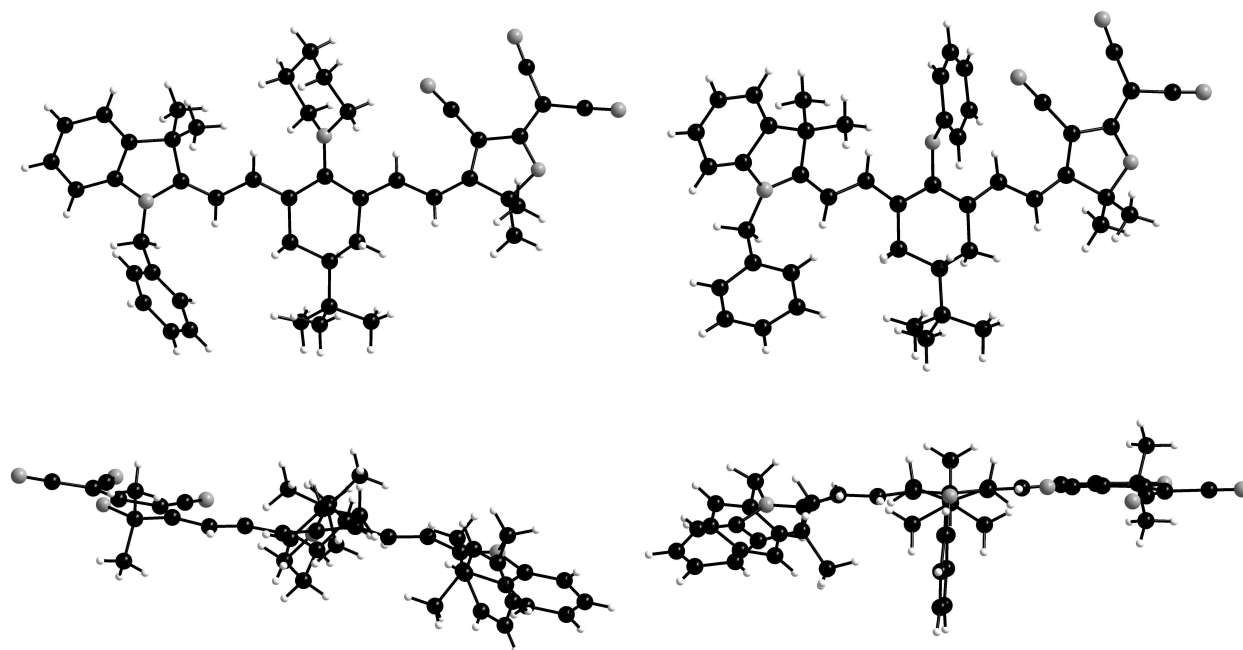
A partir des trois chromophores de départ, sept nouveaux chromophores ont été préparés en une seule étape pour chaque composé.



**Figure 80 : Composés synthétisés par dérivatisation de chloro-heptaméthines**

Les chromophores dérivés du dipôle **12a** ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X. En effet, des monocristaux de **19** et de **20** ont été obtenus par évaporation lente de DCM-méthanol. Les structures de ces composés sont représentées Figure 81.

La structure de **19** présente une forte torsion de la chaîne conjuguée : l'angle entre les deux hétérocycles est de 37° alors qu'il est seulement de 11° pour son analogue chloré **12a**, probablement en raison de l'encombrement stérique lié au cycle de la pipéridine. De plus, le groupement TCF n'adopte pas la même conformation que dans le cas de **12a**. Une rotation à lieu, comme dans le cas de la cyanine anionique **11** (voir paragraphe 4.2.2). Le composé **20** issu de la substitution par le phénolate, possède une chaîne conjuguée moins distordue (angle de 29°). Une rotation du TCF est également observée. Ces deux observations sont cohérentes avec la structure en solution du composé chloro-substitué **12a**, puisque la libre rotation du groupe TCF à TA a été montrée par RMN (voir paragraphe 4.2.3).



**Figure 81 : structures cristallographiques de 19 (à gauche) et 20 (à droite) en vue I (en haut) et II (en bas).**

Une réaction de couplage carbone-carbone entre l'acide paraméthylphenylboronique et la cyanine de type  $DD^+$  **8a** a été tentée en s'inspirant des travaux d'Achilefu et coll. sur des cyanines en milieu aqueux (l'eau est remplacée par le DMF, nos composés n'étant pas hydrosolubles).[155] Cette réaction n'ayant pas donné de résultat, les essais suivants ont été effectués avec la bromo-heptaméthine **10**, car les dérivés bromés sont plus réactifs que les chlorés pour ce type de réaction. Ce composé n'a pas non plus permis d'obtenir le produit souhaité. Afin d'évaluer la réactivité de ce composé en couplage de Sonogashira, une réaction-test a été effectuée avec la 4-éthynyl-N,N-dihexylaniline **23**, un alcyne substitué par un groupement donneur, qui donc est particulièrement réactif en couplage carbone-carbone. La réaction entre **23** et **10** à 50°C pendant une nuit dans un mélange DMF/triéthylamine en présence de 0,05 eq. de  $PdCl_2(PPh_3)_2$  et de CuI a permis d'isoler **24** avec un rendement après purification de 40% (Figure 82). Cette étape montre qu'il est possible d'effectuer un couplage de Sonogashira sur ce type de composé.

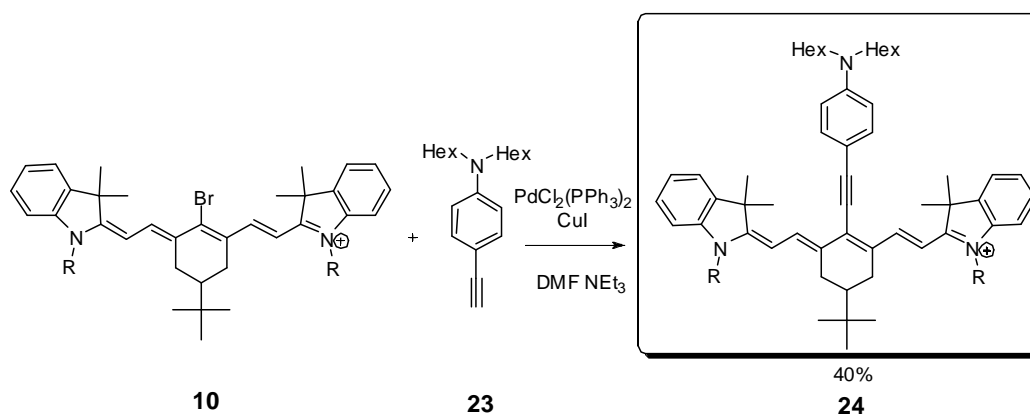


Figure 82 : couplage de Sonogashira entre 10 et un alcyne riche en électrons

#### 4.3.2 Propriétés optiques des chromophores synthétisés

Les caractéristiques photophysiques des chromophores synthétisés au cours de ce paragraphe sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 6 : propriétés photophysiques dans le DCM des chromophores synthétisés

Composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ (L/mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
<b>16</b>	635	64000	795
<b>17</b>	757	85000	814
<b>18</b>	778	190000	802
<b>19</b>	692	58000	838
<b>20</b>	801	80000	841
<b>21</b>	735	60000	915
<b>22</b>	888	195000	933
<b>24</b>	798	210000	822

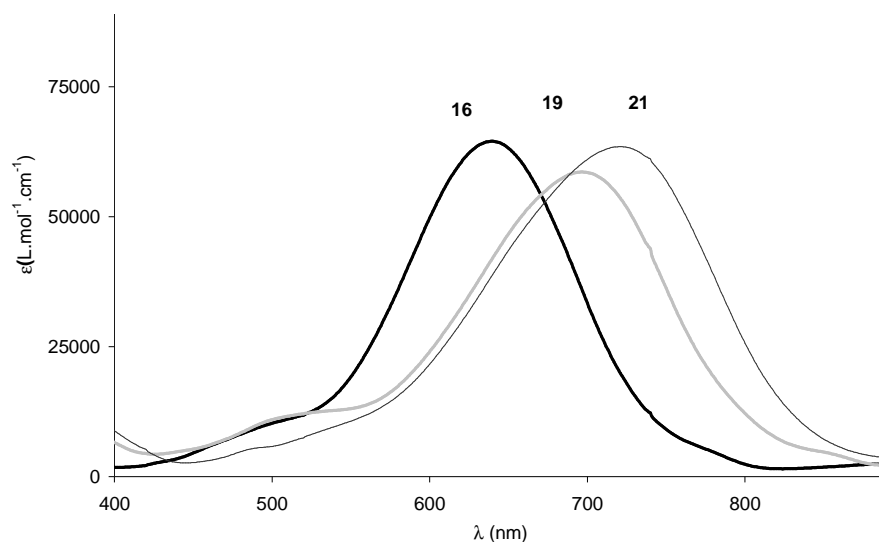
Au niveau de l'absorption, les trois types de chromophores (DD<sup>+</sup>, AA<sup>-</sup> et DA) ont le même comportement vis-à-vis des substitutions par un azote ou un phénolate, c'est-à-dire celui décrit pour les cyanines cationiques par Peng et coll.[144] :

- la substitution par une amine provoque un déplacement hypsochrome de la longueur d'onde. Par exemple, la longueur d'onde d'absorption de la chloro-heptaméthine **7a** est  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{7a}) = 794$  nm alors que son homologue azoté **16** possède une longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{16}) = 635$  nm. Ce décalage en longueur d'onde est accompagné d'une forte diminution du coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon(\mathbf{7a}) = 350000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> alors que  $\epsilon(\mathbf{16}) = 64000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et d'un

élargissement de la bande (Figure 83). L'ordre relatif de la longueur d'onde maximale d'absorption des trois types est respecté : il y a toujours un déplacement bathochrome de  $DD^+$  ( $\lambda_{\max}(\mathbf{16}) = 635 \text{ nm}$ ) vers  $AA^-$  ( $\lambda_{\max}(\mathbf{21}) = 735 \text{ nm}$ ) (Figure 83). Enfin, la substitution par une amine pauvre en électrons (molécule **17**) permet effectivement d'obtenir un comportement intermédiaire entre celui des chloro-heptaméthines et celui des amino-heptaméthines riches en électrons puisque  $\lambda_{\max}(\mathbf{21}) = 735 \text{ nm}$ .[128]

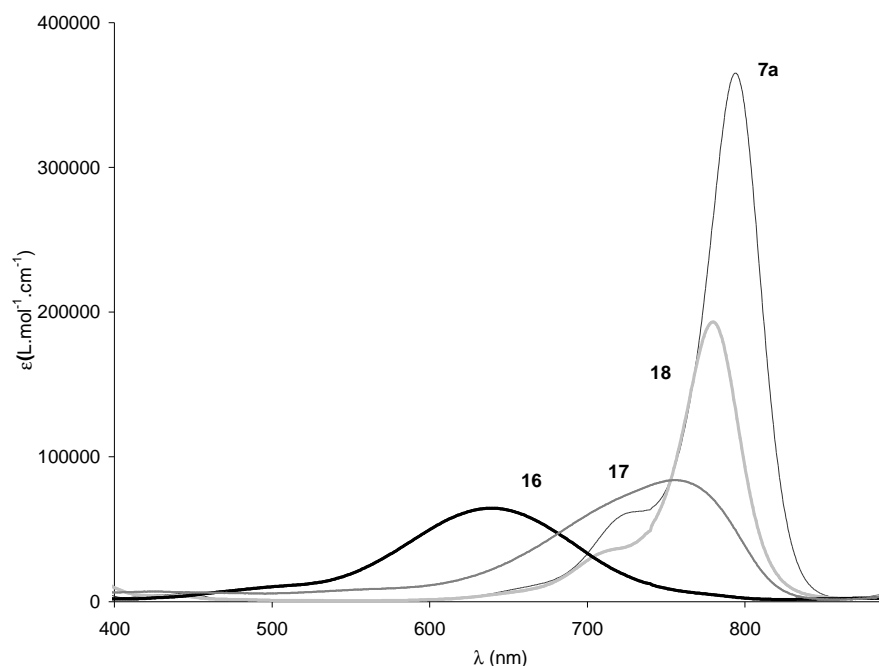
- la substitution par un phénolate ne provoque qu'une légère modification de la longueur d'onde d'absorption :  $\lambda_{\max}(\mathbf{7a}) = 794 \text{ nm}$  alors que son homologue substitué par un groupement phénoxy **18** possède une longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\max}(\mathbf{18}) = 778 \text{ nm}$ . La bande d'absorption garde le même aspect que pour les chloro-heptaméthines (une transition fine avec un épaulement aux hautes énergies) mais l'amplitude est moins importante ( $\epsilon(\mathbf{18}) = 190000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  en moyenne pour les composés chargés). L'ordre relatif des longueurs d'ondes maximales d'absorption reste également le même.

De plus, la Figure 84 montre que pour un chromophore donné, la substitution du chlore central est un moyen efficace pour déplacer la longueur d'onde d'absorption : pour une même structure la longueur d'onde d'absorption est modulable sur la gamme 650-800 nm (Figure 84).



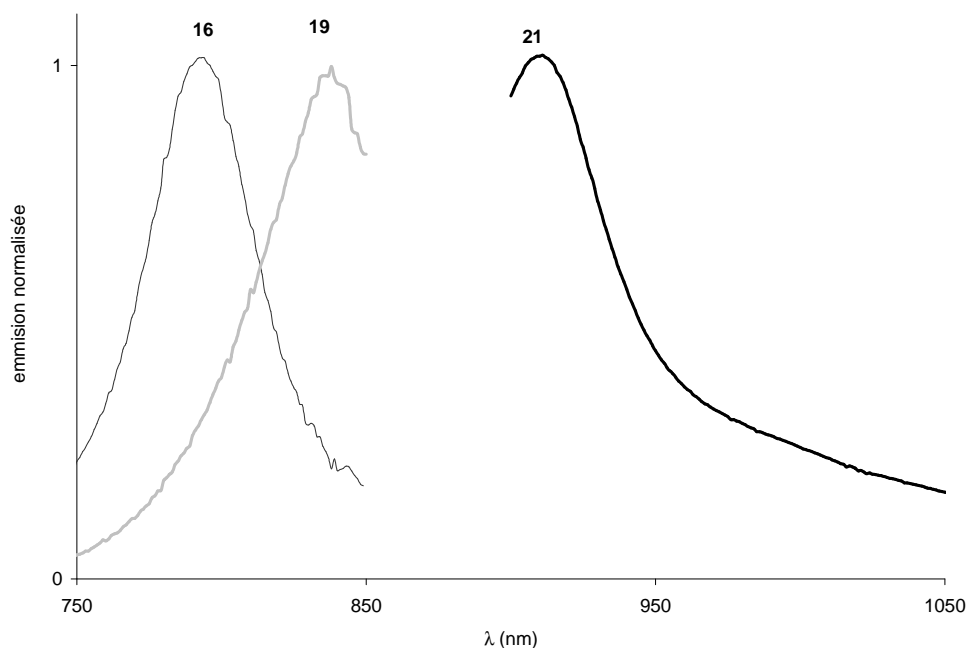
**Figure 83 : effet sur l'absorption linéaire dans le DCM de la substitution des chloro-heptaméthines par une amine**



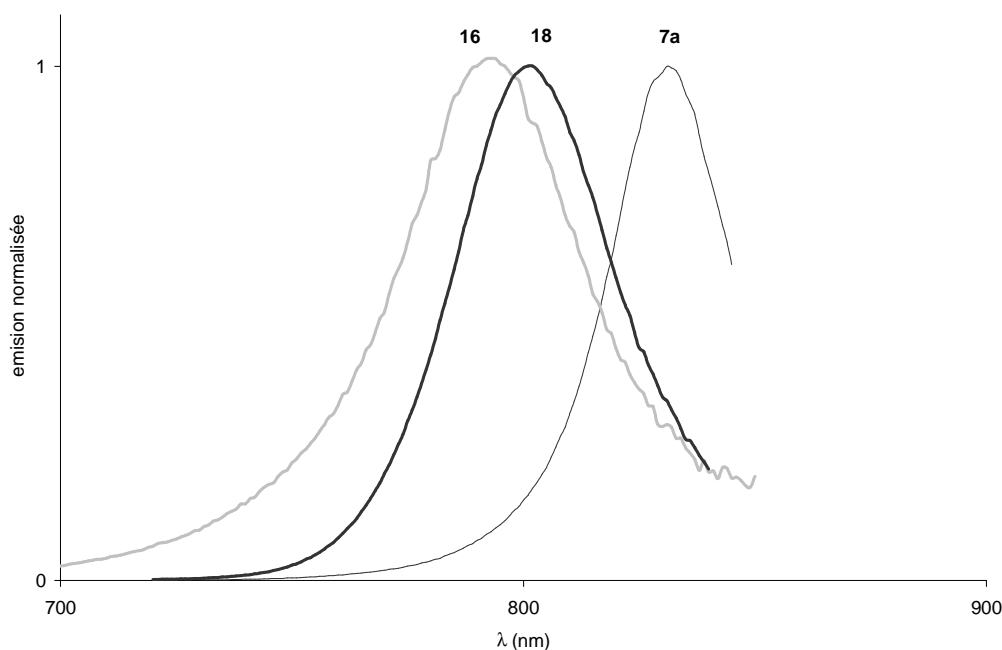


**Figure 84 : effet de la substitution de l'atome central pour une structure donnée (ici la cyanine symétrique cationique 8a)**

Toutes les remarques effectuées pour l'absorption sont vraies également pour l'émission ; les trois types de chromophores ont le même comportement, c'est-à-dire celui décrit pour les cyanines cationiques. Les amino-heptaméthines (**15**, **16**, **17**) possèdent une fluorescence dans le proche IR avec un large décalage de Stokes : 160 nm pour **16** alors qu'il est seulement de 20 nm pour **7a**. L'ordre relatif des longueurs d'onde d'émission reste le même que pour l'absorption (Figure 85) :  $\lambda_{\text{em}}(\mathbf{16}) = 795 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{em}}(\mathbf{21}) = 915 \text{ nm}$ . La substitution permet donc d'optimiser la longueur d'onde d'émission d'un chromophore, mais l'amplitude de la variation est moins marquée que dans le cas de l'absorption (Figure 86). Les dérivés des trois types d'heptaméthines ( $\text{DD}^+$ ,  $\text{AA}^-$ ,  $\text{DA}$ ) possèdent donc les mêmes caractéristiques photophysiques mais à des longueurs d'onde différentes.



**Figure 85 : effet de la substitution par la pipéridine sur les trois chromophores de base**

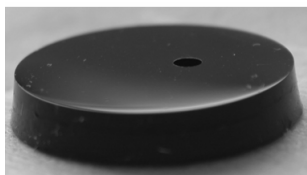


**Figure 86 : effet de la substitution sur l'émission d'un chromophore donné (cas de 7a)**

L'étude de la réactivité en synthèse et des propriétés photophysiques des cyanines cationiques, neutres et anioniques montre que nous avons à faire à trois composés d'une même famille. Dix-sept chromophores possédant une absorption linéaire située entre 635 nm et 900 nm ont donc pu être synthétisés en peu d'étapes. Tous ces composés possèdent une absorption linéaire importante autour de 750 nm : leurs propriétés optiques non linéaires et plus particulièrement leur potentiel en limitation optique vont donc être étudiées.

## 4.4 Fonctionnalisation de cyanines: vers les matériaux moléculaires

A terme, le but de ce projet est la synthèse de matériaux contenant les chromophores les plus efficaces. Dans ce cadre, un massif de sol-gel dopé (6 % massique) avec **7a** ( $DD^+$ ) ainsi que des films minces ont été synthétisés en collaboration avec S. Parola de l'Université de Lyon. En effet, les matériaux sol-gel sont particulièrement intéressants pour la limitation optique car ils sont très stables et peuvent posséder une haute qualité optique. De plus, l'utilisation d'un massif tridimensionnel permet d'effectuer plus facilement des mesures de LO car le phénomène de limitation a lieu au point focal d'un laser. Un matériau de qualité optique a donc été réalisé par polissage en vue d'effectuer ces mesures.

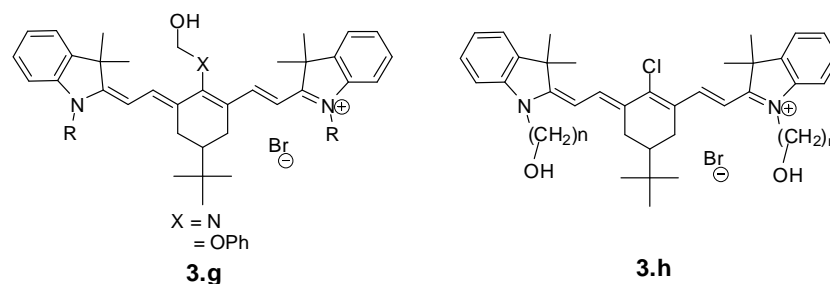


**Figure 87 : photographie à l'échelle 1 du massif sol-gel de qualité optique dopé avec 7a**

### 4.4.1 Synthèse de cyanines substituées par des groupements hydroxy

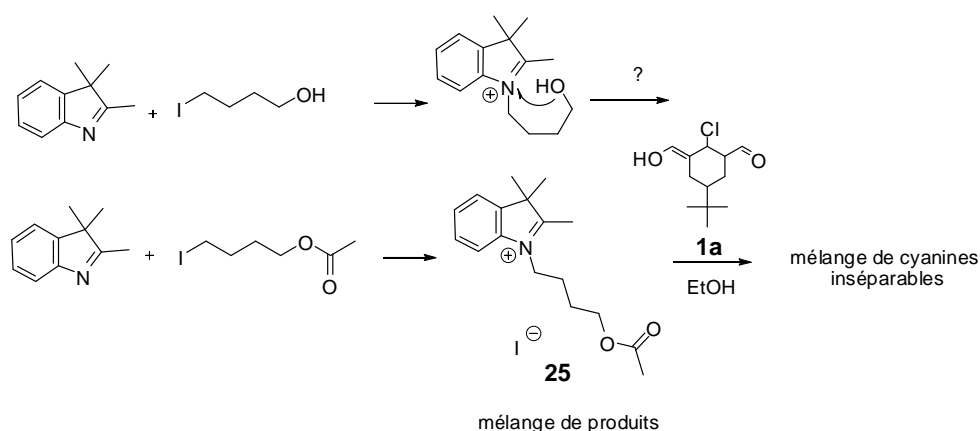
Le greffage des chromophores en matrice solide est un moyen efficace de synthétiser des matériaux moléculaires car il empêche le phénomène d'agrégation. Afin d'envisager le greffage, des chromophores portant des fonctions hydroxy ont été synthétisés. Deux stratégies, illustrées Figure 88 sur la structure de **7a**, ont été abordées :

- la molécule cible **3.h** (Figure 88) porte les groupements hydroxy sur les chaînes latérales et possède donc deux fonctions -OH. Le principal désavantage de cette méthode est qu'il est nécessaire de recommencer la synthèse depuis le début : l'introduction de la fonction hydroxy se fait lors de la première étape (alkylation de l'indolénine).
- la molécule cible **3.g** est synthétisée par substitution du chlore central d'une heptaméthine par un phénol modifié (par exemple l'alcool hydroxybenzylique) ou une amine (comme la pipéridine méthanol). L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet d'ancrer des fonctions hydroxy que sur un seul point de la molécule. En revanche, elle utilise une unique étape à partir de chromophores déjà synthétisés.



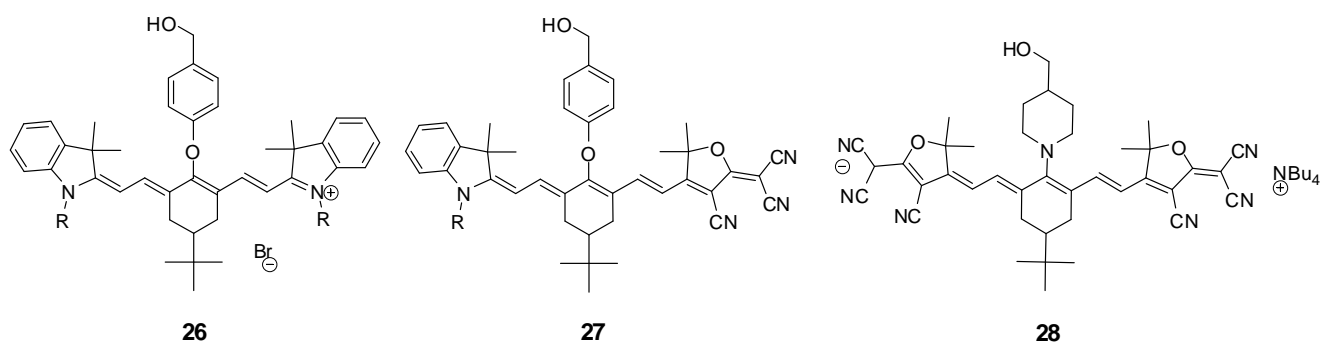
**Figure 88 : chromophores hydroxy-fonctionnalisés cibles**

La première stratégie a d'abord été envisagée. La synthèse de l'hétérocycle donneur dérivé de l'indolénine portant une fonction hydroxy s'est révélée problématique : la synthèse avec le bromoéthanol n'a pas permis de synthétiser de produit, probablement en raison de réactions secondaires entre la fonction hydroxy et le carbone électrophile de l'hétérocycle (Figure 89).[163] Nous avons alors décidé de travailler avec un alcool protégé par un acétate, le 4-iodobutylacétate. La réaction entre l'indolénine et le dérivé iodé protégé a produit le composé souhaité **25** en mélange inséparable avec un autre produit non caractérisé. La réaction de ce mélange avec le bis-aldéhyde **1a** a conduit à la formation d'un mélange de cyanines, contenant la molécule cible, mais que nous n'avons pas réussi à séparer. Cette méthode n'a donc pas permis de synthétiser de nouveaux chromophores.



**Figure 89 : essai de synthèse de cyanine hydroxy-fonctionnalisées**

La deuxième méthode, qui consiste à substituer une chloro-heptaméthine, a permis de synthétiser trois chromophores hydroxy-fonctionnalisés. La substitution du chlore par un équivalent d'alcool hydroxy benzylique dans les conditions décrites au paragraphe 4.3.1 a permis d'isoler **26** (r = 72%) et **27** (r = 79%). De même, la réaction avec la pipéridine méthanol a permis de synthétiser **28** (r = 85%). La substitution du chlore central est donc une méthode de choix pour fonctionnaliser des cyanines sans utiliser de groupement protecteur.



**Figure 90 : chromophores hydroxy-fonctionnalisés synthétisés**

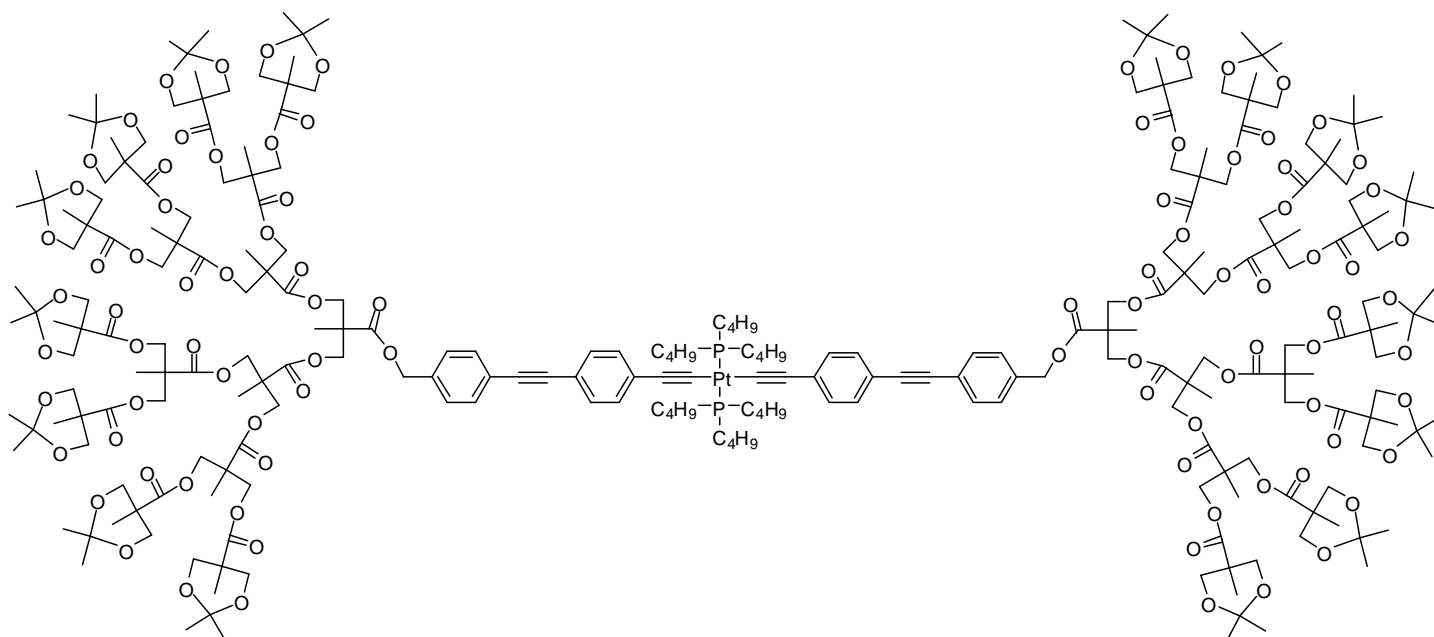
A partir de ces chromophores fonctionnalisés, le greffage en matrice (sol-gel par exemple) peut être envisagé. Une autre possibilité est d'incorporer un dendron sur le chromophore afin d'augmenter sa solubilité et d'éviter les risques d'agréation à forte concentration. Cette technique est couramment utilisée pour le dopage de chromophores ONL dans des polymères.[164,165]

La partie qui suit correspond aux travaux relatifs à la synthèse de dendrons que j'ai réalisés pendant trois mois au sein du laboratoire KTH Fibre and Polymer Technology à Stockholm sous la direction de E. Malmström.

#### 4.4.2 Synthèse de cyanines portant un dendron

##### 4.4.2.1 Les dendrons en limitation optique

Le laboratoire KTH Fibre and Polymer Technology est un laboratoire spécialisé dans la synthèse et l'étude de polymères et de dendrimères. Une partie de ses travaux porte sur les dendrimères polyesters dérivés de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (couramment abrégé bis-MPA). En raison de leur bonne stabilité et de leur transparence, ces dendrons sont utilisés en ONL. En effet, la présence de dendrons sur un chromophore permet d'éviter les problèmes d'agréation intermoléculaire et d'améliorer leur solubilité. Cette stratégie a été utilisée avec succès par l'équipe d'E. Malmström sur des porphyrines, des poly-thiophènes et des acétylures de platine (Figure 91).[166-169] L'objectif de cette collaboration est donc d'appliquer leur savoir-faire en synthèse de dendrimères à nos chromophores.



**Figure 91 : complexe de platine fonctionnalisé par des dendrons pour la LO[168]**

#### 4.4.2.2 Stratégie de synthèse

Le motif de départ pour la synthèse de dendrons est l'anhydride **30** dérivé du bis-MPA (Figure 92). A partir de ce monomère et d'un groupement protecteur situé au point focal (site situé au cœur du dendron, par opposition aux sites périphériques), il est possible d'envisager la synthèse divergente de dendrons.[170] Le groupement situé au point focal doit être stable dans les conditions de réaction (acide/ base dans notre cas) et doit pouvoir se déprotéger orthogonalement aux esters aliphatiques. L'alcool benzylique et l'alcool propargylique répondent à ces deux conditions. Cette méthode permet d'obtenir des dendrons de diverses générations possédant une fonction acide, et qui peuvent être couplés à un chromophore par estérification. En revanche, le dendron possédant un alcyne (**alc-Gn-Ac**, Figure 97) au point focal peut réagir sans déprotection avec un azoture par réaction de cycloaddition en présence catalytique de cuivre (copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC)).[171,172] Cette réaction, dite de « click chemistry », est en train de devenir incontournable en chimie des dendrimères, car il s'agit d'une réaction totale, chimio- et régio-sélective, et qui a lieu dans des conditions douces en présence de nombreux groupements fonctionnels. [173,174]

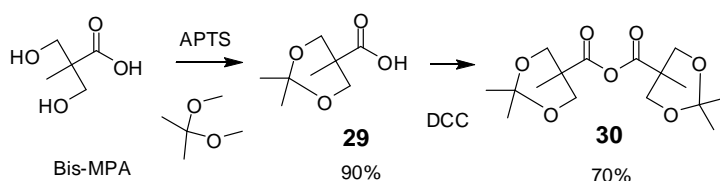
Deux approches sont envisagées pour la synthèse de chromophores portant un dendron :

- la synthèse divergente à partir du chromophore : les générations successives de dendrons sont construites à partir du chromophore fonctionnalisé. Cette méthode est idéale pour étudier l'influence de la génération du dendron sur les propriétés, mais elle peut s'avérer coûteuse en chromophore.

- la synthèse « convergente » entre un dendron déjà formé et le chromophore. L'avantage de cette méthode est qu'elle n'utilise le chromophore que lors de la dernière étape. Cependant, des problèmes de gêne stérique empêchent la synthèse de chromophore portant des dendrons de génération élevée.

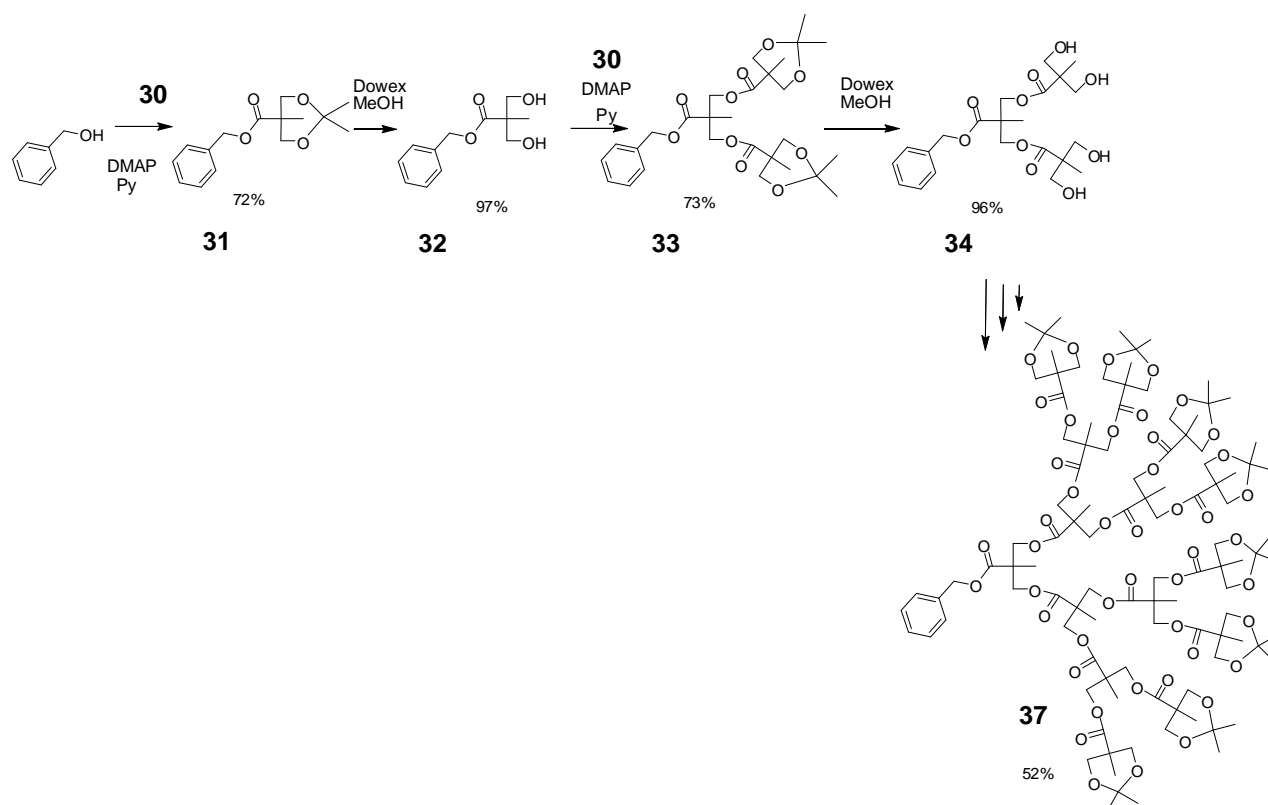
#### 4.4.2.3 Synthèse divergente de dendrons

La synthèse de l'anhydride **30** se fait donc à partir du Bis-MPA, préalablement protégé sous forme d'acétal, par couplage avec le DCC ( $r = 70\%$ ) (Figure 92). Ces deux réactions se font à l'échelle de 200 g.



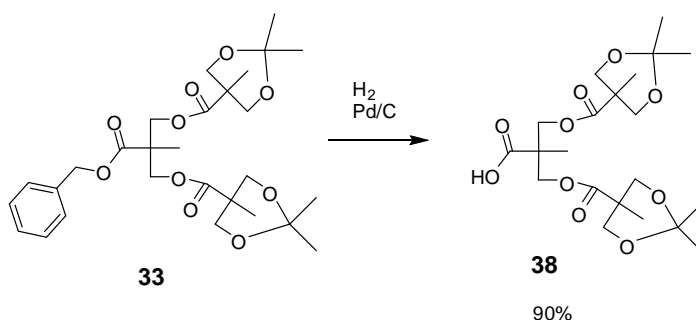
**Figure 92 : synthèse de l'anhydride 30**

A partir de l'alcool benzylique, le dendron protégé de génération 1 (**31**) est synthétisé par estérification avec l'anhydride **30** en présence de DMAP et de pyridine (Figure 93). Après purification sur colonne de silice, le produit est isolé avec un rendement de 72%. La déprotection de l'acétal est réalisée de manière quantitative avec la résine acide DOWEX-50-X2<sup>®</sup> pour obtenir le dendron déprotégé de génération 1 **32** ( $r = 97\%$ ). Les dendrons de générations suivantes sont ensuite synthétisés de manière itérative jusqu'à la génération 4 (composé **37**).<sup>[175]</sup> L'avancement des réactions est suivi par MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time Of Flight mass spectroscopy).



**Figure 93 : synthèse divergente de dendrons (de génération 1 à génération 4) basés sur le motif bis-MPA**

A partir d'un dendron protégé en périphérie par des acétals, il est possible de déprotéger l'alcool benzylique par hydrogénolyse ( $H_2$ , Pd/C). Par exemple, le dendron de génération 2 protégé par des acétals et portant une fonction acide au point focal (**38**) a été synthétisé avec un rendement de 90% (Figure 94).



**Figure 94 : déprotection de l'alcool benzylique par hydrogénolyse**

#### 4.4.2.4 Synthèse de cyanines substituées par un dendron

La première voie explorée pour la synthèse de cyanine portant un dendron polyester a été la synthèse divergente à partir de **26**. Ces premiers essais se sont avérés problématiques en raison des problèmes de purification des chromophores sur colonne chromatographique (dégradation



partielle sur colonne). De plus, l'insertion de fonctions solubilisantes ne permet pas de purification par recristallisation. Le couplage avec l'anhydride **30** suivi de la déprotection des acétals (Figure 95) sur résine a permis d'isoler **40** avec un rendement général sur 2 étapes de 25% environ. Cependant, ce rendement nous a paru insuffisant pour envisager une synthèse itérative qui serait trop coûteuse en chromophore.

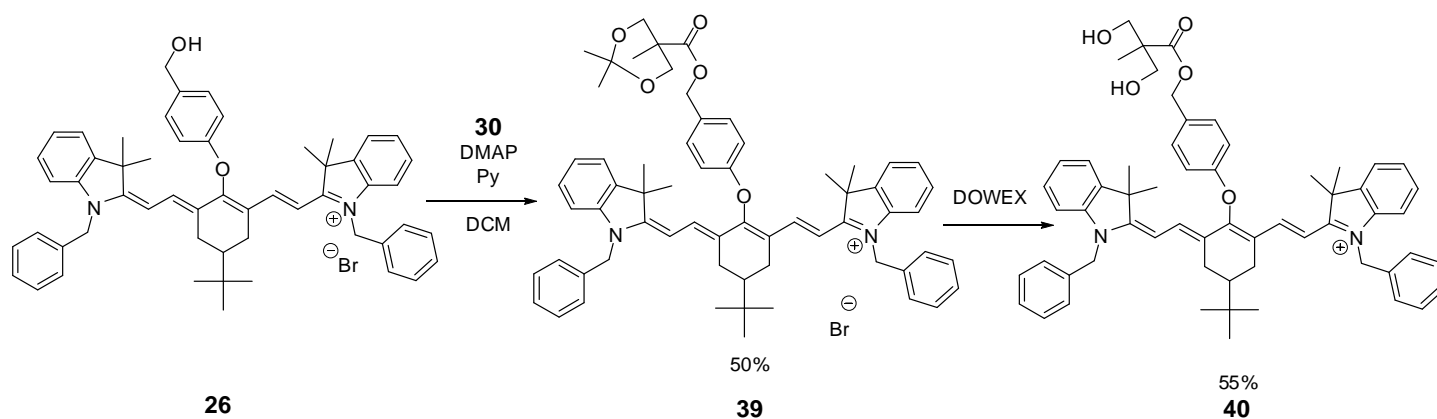


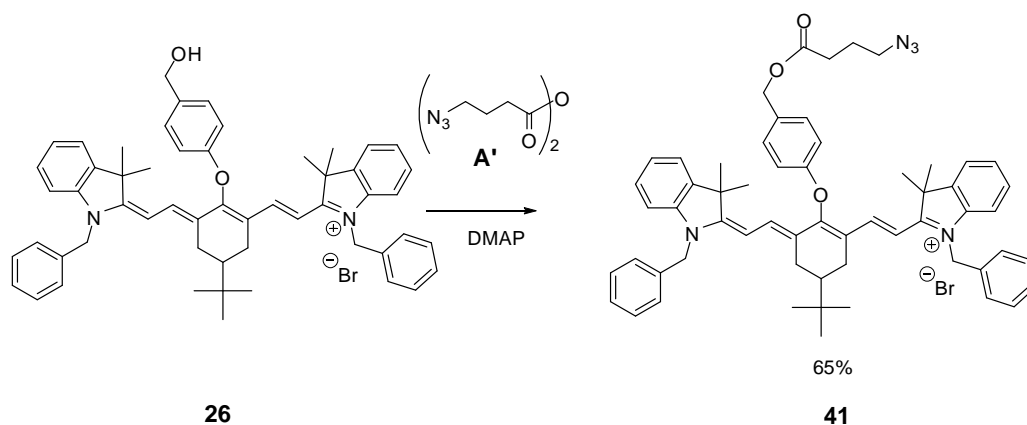
Figure 95 : synthèse divergente à partir de **26**

Nous avons alors décidé de nous tourner vers une approche convergente au cours de laquelle un dendron déjà formé est couplé directement avec le chromophore. L'estérification entre **26** et le dendron protégé de génération 2 portant un acide au point focal **38** en présence de DCC et de DMAP a donc été effectuée. Malheureusement, les difficultés de purification, notamment la séparation des sous-produits issus du couplage au DCC, ne nous ont pas permis d'obtenir de produit pur.

Afin de s'affranchir des problèmes de purification, nous avons décidé d'utiliser la réaction de CuAAC. Un nouveau type de dendron, synthétisé au sein du laboratoire, a donc été utilisé. Il s'agit des dendrons portant un alcyne au pont focal **alc-Gn-Ac** (Figure 97).[176]

La fonctionnalisation des chromophores avec un groupement azoture a donc été envisagée. Considérant la durée de mon séjour à KTH, il nous a semblé plus prudent d'utiliser un bras espaceur pour former l'azoture plutôt que de tenter la transformation de l'hydroxy en azoture directement sur le chromophore. La présence de l'espaceur diminue l'effet stérique du dendron mais ne modifie pas son effet sur la solubilité.

La réaction entre **26** et l'anhydride **A'**, en présence de DMAP a permis la synthèse de **41** avec un rendement de 65% après précipitation dans l'éther (Figure 96). [177]



**Figure 96 : synthèse de 41, chromophore fonctionnalisé avec un azoture**

La réaction de CuAAC a donc été testée sur **41**. Après avoir essayé différents modes opératoires (CuBr/PMDTA dans le DMF, CuSO<sub>4</sub>/ ascorbate de sodium dans le THF...) nous avons finalement réussi à synthétiser des chromophores portant des dendrons de génération 2 (**42**) et de génération 3 (**43**) (Figure 97) par réaction de **41** avec les alcynes correspondants en présence de CuSO<sub>4</sub> et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/eau à 50°C pendant 48h. Les produits **42** et **43** ont été isolés après filtration sur silice et lavage avec de l'éther avec des rendements respectifs de 53% et 35%. Ces composés ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H et MALDI-TOF.

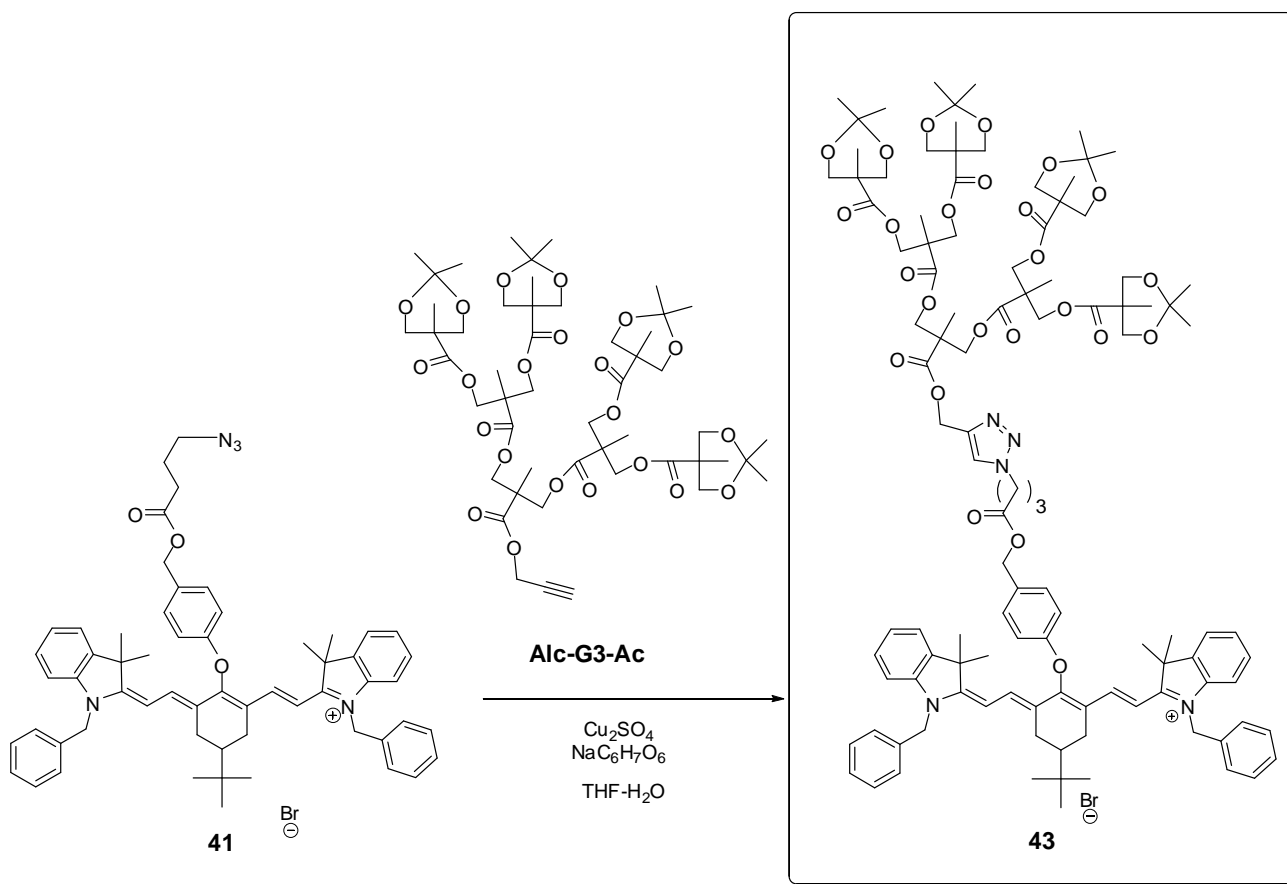
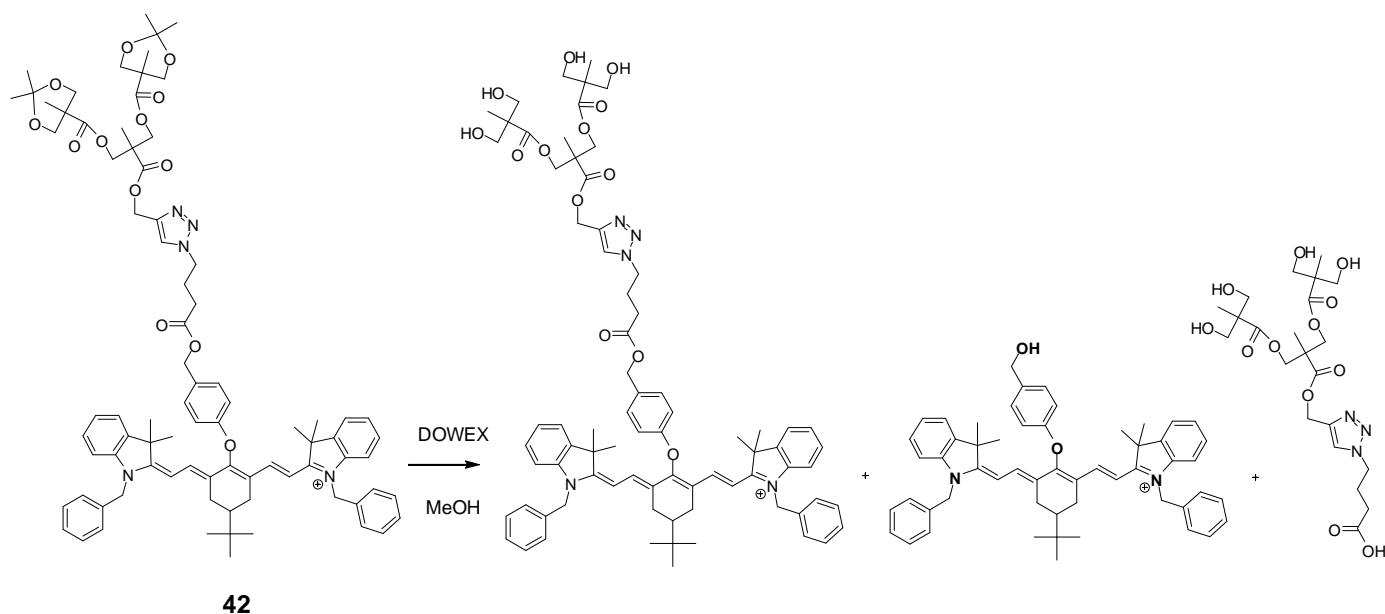


Figure 97 : synthèse de **43**, chromophore portant un dendron de génération 3

Par manque de temps, la synthèse n'a pu être tentée avec des dendrons de génération supérieure. Des essais de déprotection des acétals de **43** ont été tentés afin de synthétiser un chromophore multi fonctionnalisé. Cependant, le suivi de la réaction par MALDI-TOF indique que la réaction de déprotection des acétals par la résine acide est plus lente que la réaction de coupure de la liaison parahydroxybenzylester, qui est une liaison instable en milieu acide (Figure 98).[178] Cette méthode est donc inadaptée à une synthèse itérative de type divergente. Par contre, elle permet de synthétiser des chromophores portant des dendrons protégés en une seule étape à partir du chromophore fonctionnalisé par un azoture.



**Figure 98 : produits formés lors de la déprotection des acétals d'un chromophore fonctionnalisé par un dendron**

En termes de propriétés optiques, la génération du dendron ne semble pas avoir d'influence sur l'activité optique du chromophore : les spectres d'absorption et d'émission de **18**, **42** et **43** sont quasiment identiques, à l'imprécision de la mesure près (Tableau 7) : les propriétés caractéristiques des cyanines sont conservées. Nous comptons donc sur l'effet d'amélioration de la solubilité afin d'obtenir un composé efficace en limitation optique.

**Tableau 7 : propriétés optiques des chromophores portant un dendron**

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
<b>18</b>	778	190000	802
<b>42</b>	778	210000	803
<b>43</b>	778	170000	800

Deux chromophores portant des dendrons de générations 2 et 3 (**42** et **43**) ont donc été synthétisés suivant une méthode qui semble généralisable à la synthèse de génération supérieure. Les propriétés optiques non-linéaires de ces composés pourront être testées.

Au cours de ce chapitre, la synthèse d'une famille de vingt-trois chromophores possédant une absorption linéaire conséquente dans le proche IR a été décrite. Ces molécules présentent l'avantage d'être synthétisables en peu d'étapes et en quantité de l'ordre du gramme. Ces

chromophores sont dérivés de chloro-heptaméthines ( $DD^+$ ,  $AA^-$ ,  $DA$ ) qui possèdent la même réactivité et le même type de propriétés photophysiques. Sur ces chromophores, le passage au matériau a été envisagé par la fonctionnalisation par des fonctions hydroxy et par la synthèse d'un modèle de chromophore portant un dendron. L'étude des propriétés ONL de ces composés fait l'objet du chapitre suivant.

## **5 PROPRIÉTÉS OPTIQUES NON-LINÉAIRES DES CYANINES SYNTHÉTISÉES**

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés ONL des composés dont la synthèse a été décrite au chapitre précédent. La première partie de ce chapitre concerne les propriétés ONL du second ordre étudiées à travers les expériences de diffusion harmonique de la lumière (DHL) et d'EFISH. Ensuite, les propriétés ONL du troisième ordre seront examinées grâce aux expériences de mesure d'ADP par Z-scan. Après cette étude qui concerne les propriétés moléculaires des composés, les expériences de limitation optique (LO) aux fréquences télécoms seront présentées et analysées sur la base des mesures d'ADP. Lorsque cela était possible, j'ai effectué moi-même les mesures physiques (DHL, LO), en collaboration avec le laboratoire concerné.

### **5.1 Optique non-linéaire du second ordre**

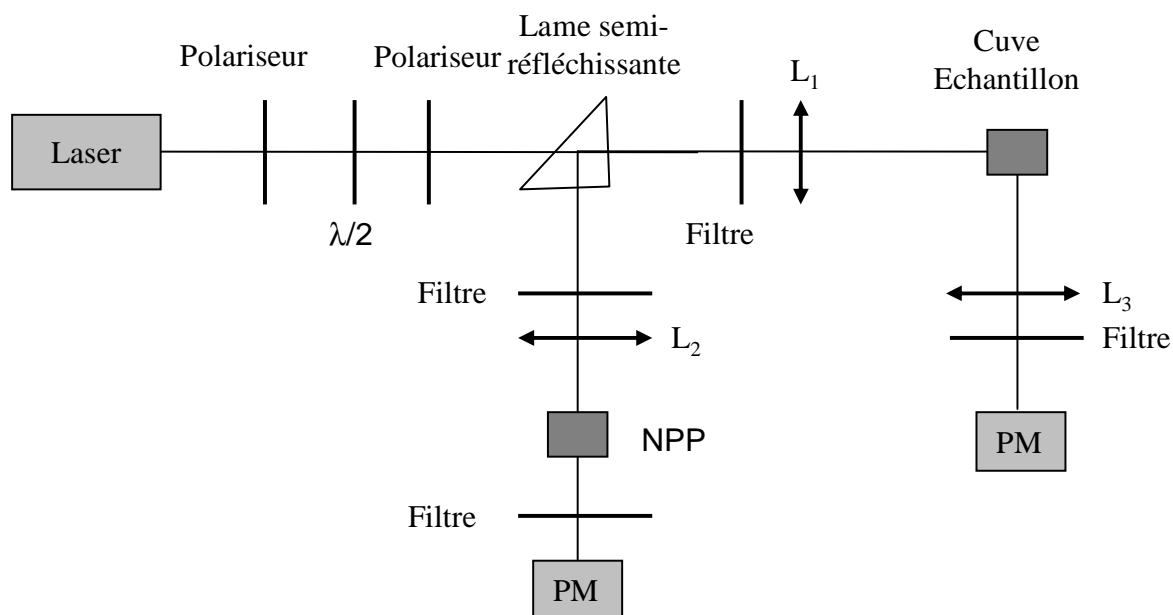
Les mesures de génération de second harmonique par DHL ont été réalisées au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire de l'ENS Cachan en collaboration avec I. Ledoux-Rak. Sur les composés non chargés, des mesures d'EFISH ont été réalisées par le groupe de A. Fort (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg).

#### **5.1.1 Mesure de l'hyperpolarisabilité par diffusion harmonique de la lumière**

##### **5.1.1.1 Dispositif expérimental**

Les mesures ont été effectuées à l'ENS Cachan en collaboration avec K. Hoang-Thi et I. Ledoux-Rak. Le dispositif expérimental de l'expérience de DHL est représenté Figure 99. Une fraction du faisceau laser incident à 1910 nm est prélevée par une lame partiellement réfléchissante et focalisé sur une poudre de N-4-nitrophenylprolinol (NPP). Le signal de GSH généré est détecté par un photomultiplicateur. Le reste du faisceau est focalisé sur l'échantillon (solution micro filtrée de chromophore dans le DCM) et le rayonnement est collecté par un photomultiplicateur. La sélection spectrale du signal de GSH est assurée par un filtre interférentiel.

La valeur de  $\beta^{1,9}$  est obtenue par une double calibration externe : la référence externe est la molécule d'éthyle violet (etv). La valeur de  $\beta^{1,9}$  ( $170 \cdot 10^{-30}$  esu) de l'éthyle violet étant connue, il est possible de déduire celle du chromophore à caractériser (équation 14).[179]



**Figure 99 : Schéma du banc optique utilisé pour les mesures de DHL**

Pour chaque mesure, l'intensité  $I_{2\omega}$  du signal de GSH de l'échantillon est tracée en fonction de l'intensité  $I_{2\omega}$  de celle du NPP. La pente  $\delta$  de cette courbe est alors calculée. Dans la mesure où cette expérience est particulièrement bruitée, cette opération est effectuée successivement dix fois pour l'éthyle violet et dix fois pour l'échantillon et une moyenne est effectuée. Ensuite, la valeur  $\beta^{1.9}$  du composé X est obtenue en tenant compte des concentrations  $c$  respectives par la formule suivante :

$$\beta(X) = \beta(etv) \sqrt{\frac{c(etv)\delta(X)}{c(X)\delta(etv)}} \quad (14)$$

#### 5.1.1.2 Résultats expérimentaux

Les expériences de DHL ont été effectuées sur les trois types de chloro-heptaméthines ( $DD^+$ ,  $AA^-$ ,  $DA$ ) et leurs dérivés azotés. Les valeurs obtenues pour une concentration de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  sont résumées dans le Tableau 8. Les valeurs de  $\beta$  sont données avec une précision de 15%.

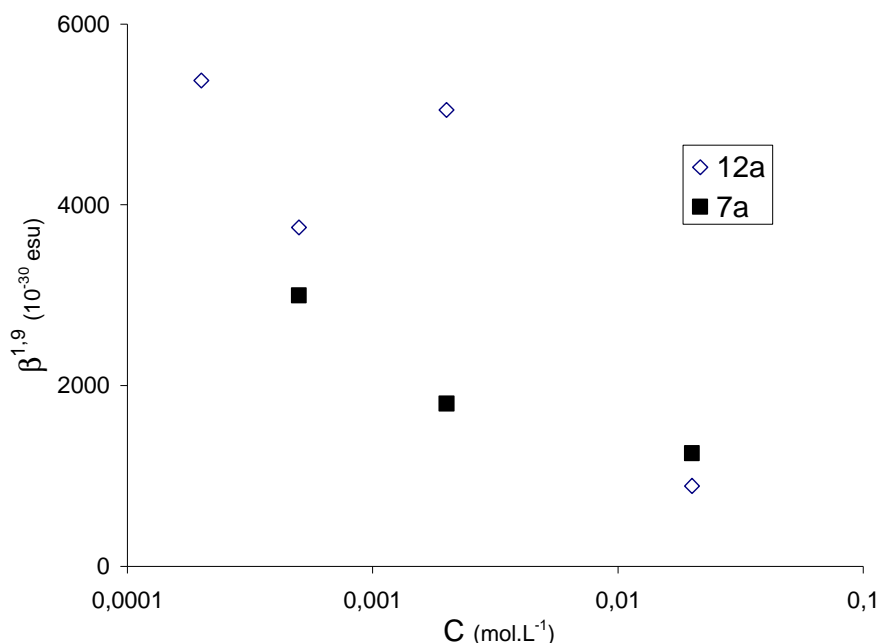
**Tableau 8 : valeurs de  $\beta$  obtenues par DHL**

Composé	$\beta^{1.9}$ ( $10^{-30}$ esu)
<b>7a</b>	1800
<b>11</b>	815
<b>12a</b>	5000
<b>16</b>	880
<b>19</b>	1450
<b>21</b>	800

La première remarque à propos de ces résultats est que les valeurs mesurées sont géantes. Par exemple  $\beta^{1.9}$  (**12a**) = 5000  $10^{-30}$  esu, ce qui est une valeur possédant un ordre de grandeur comparable à celle du composé porphyrinique de référence (molécule **1.4.j**, paragraphe 1.4.1). Il est intéressant de noter la molécule **7a** possède une forte hyperpolarisabilité (1800  $10^{-30}$  esu) alors que la molécule n'est pas dipolaire. Il apparaît également que les composés amino substitués possèdent des hyperpolarisabilités inférieures à leurs analogues chlorés (par exemple  $\beta^{1.9}$  (**12a**) = 5000  $10^{-30}$  esu et  $\beta^{1.9}$  (**19**) = 1450  $10^{-30}$  esu). Ce phénomène peut être mis en parallèle avec la diminution de la longueur d'onde maximale d'absorption et du coefficient d'extinction molaire observé dans le cas des études d'optique linéaire. Il semble donc que dans le cas des amino-heptaméthines, il y ait une perturbation de la délocalisation qui affecte les propriétés optiques linéaires et non-linéaires. Les dérivés de la cyanines anioniques **11** possèdent une absorption résiduelle à 955 nm. Ces molécules étant fluorescentes, il est possible que le phénomène de fluorescence excitée à deux photons vienne perturber la mesure. De plus, le signal de GSH peut en partie être réabsorbé par le composé. Plus généralement, le calcul de l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  n'a été effectué pour aucune molécule en raison de la proximité de la longueur d'onde maximale d'absorption et de celle du laser incident divisé de moitié.

La dépendance en concentration des valeurs d'hyperpolarisabilité a été étudiée pour les composés **7a** et **12a**. Alors que la valeur de  $\beta$  est supposée indépendante de la concentration, une forte augmentation a été observée lorsque la concentration diminue (Figure 100). Ce phénomène pourrait être attribué à la formation d'interactions centrosymétriques pour les solutions les plus concentrées. Cependant, le point à concentration  $2 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> pour le composé **12a** ne suit pas cette tendance. Pour ce point, une nouvelle mesure semble nécessaire pour confirmer la valeur obtenue.





**Figure 100 : variation de  $\beta^{1,9}$  en fonction de la concentration pour les chromophores 7a et 12a**

Les cyanines semblent donc posséder des propriétés de GSH très intéressantes, notamment la cyanine symétrique **7a** et le dipôle **12a**. Des valeurs géantes ont été mesurées mais ces données doivent être confirmées. En effet, le rôle de l'absorption linéaire résiduelle, celui de la concentration et celui de l'éventuelle résonnance à deux photons restent à clarifier afin de tirer des conclusions quantitatives pour l'ensemble de la famille de chromophores.

### 5.1.2 Expériences d'EFISH

Le composé **12a** et ses dérivés, qui sont des dipôles neutres possédant une très forte hyperpolarisabilité sont donc des candidats sérieux pour des applications en électro-optique (paragraphe 1.4.2). C'est pour cela que des mesures d'EFISH à 1910 nm ont été effectuées par l'équipe de A. Fort et de A. Barsella (IPCM, Strasbourg). Le principe de cette expérience a été présenté au paragraphe 1.2.4.

**Tableau 9 : valeurs de  $\mu\beta$  obtenues par EFISH**

composé	$\mu\beta$ (10 <sup>-48</sup> esu)
<b>12a</b>	31000
<b>19</b>	5700
<b>20</b>	29500

Le dipôle **12a** possède une valeur de  $\mu\beta$  géante : 31000 10<sup>-48</sup> esu. Cette valeur peut s'expliquer par le fait que **12a** possède une structure particulièrement adaptée pour des applications en ONL du

second ordre : un donneur fort et un accepteur fort sont associés par l'intermédiaire d'une chaîne conjuguée formée par quatre doubles liaisons non-aromatiques. Cette donnée en fait un composé de référence au même titre que le CLD-1 ( $\mu\beta^{1.9} = 15000 \cdot 10^{-48}$  esu) et la porphyrine **1.4.j** ( $\mu\beta^{1.06} = 55000 \cdot 10^{-48}$  esu).[33,34] Le fort coefficient  $\mu\beta$  est conservé lorsque l'atome de chlore central est substitué par un phénolate ( $\mu\beta$  (**20**) =  $29500 \cdot 10^{-48}$  esu). En revanche, une forte diminution est observée lorsque l'atome de chlore est substitué par une amine. Ce phénomène avait déjà été observé pour la valeur de  $\beta^{1.9}$  mesurée par DHL. En plus de la modification de l'hyperpolarisabilité, ce composé subit également une modification de son moment dipolaire : **19** possède un groupement mésomère donneur en position centrale (paragraphe 3.2.3).

Les dipôles **12a** et **20** possèdent donc un coefficient  $\mu\beta$  géant. Des mesures en polymères orientés sont actuellement en cours (coefficient  $r_{33}$ , voir paragraphe 1.4.2) sur ces composés pour tester le potentiel de ces chromophores pour des applications en électro-optique. Les valeurs obtenues seront à comparer avec celle du CLD-1, qui est le composé de référence pour l'électro-optique. Si les valeurs de  $r_{33}$  mesurées s'avèrent intéressantes, le composé **12a** peut devenir un composé très prometteur pour ce type d'applications en raison de sa simplicité de synthèse (cinq étapes de synthèse contre dix-sept étapes difficilement reproductibles pour le CLD-1). De plus, la valeur importante obtenue pour le composé **20**, qui est issu de la substitution du chlore par un phénolate, ouvre la voie à de nombreuses possibilités d'ingénierie moléculaire pour l'encombrement stérique du composé. En effet l'isolation de site notamment par des dendrons est une méthode couramment utilisée en ONL du second ordre.[164]

Les cyanines possèdent donc des propriétés d'ONL du second ordre particulièrement intéressantes. En effet, des valeurs d'hyperpolarisabilité gigantesques ont été mesurées. Cependant, des mesures complémentaires semblent nécessaires afin de réaliser une véritable étude du rapport structure – activité ONL du second ordre. Néanmoins, les mesures d'EFISH ont montré que les dipôles **12a** et **20** possèdent des valeurs de  $\mu\beta$  exceptionnelles qui en font des chromophores très prometteurs pour des applications en électro-optique.

## 5.2 Optique non-linéaire du troisième ordre : absorption à deux photons

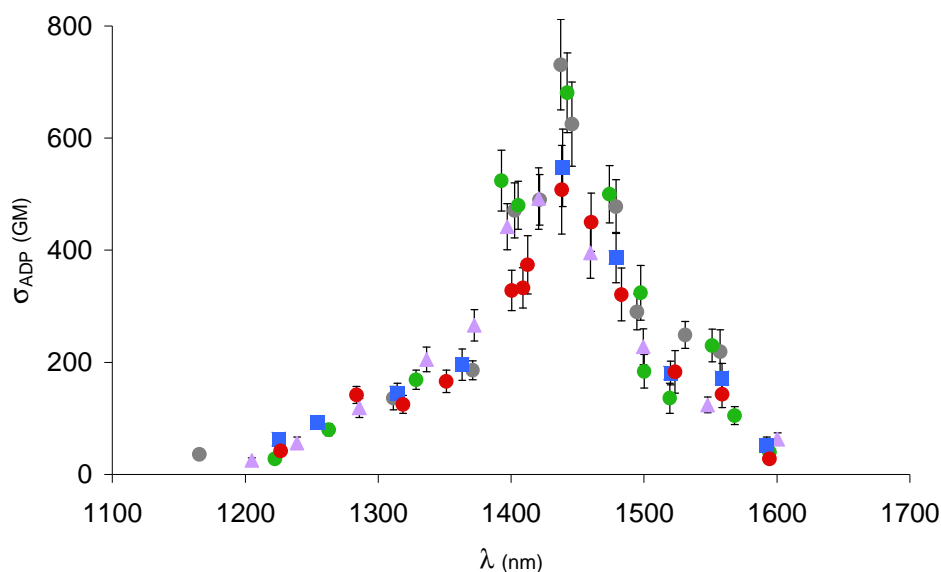
Ce paragraphe présente les résultats des mesures d'ADP en régime femtoseconde (fs) par Z-scan. Après avoir tenté de déterminer l'incertitude liée à ce type de mesure, trois paramètres seront étudiés: tout d'abord l'influence du type de cyanine (DD<sup>+</sup>, AA<sup>-</sup>, DA). Dans chaque cas, une étude

comparée du spectre d'ADP et du spectre d'absorption linéaire sera effectuée. Ensuite, nous étudierons l'influence du substituant central (Cl, N ou O) sur les propriétés d'ADP. Enfin, la dernière partie concernera l'étude du composé de type [DD][AA] formé par les deux cyanines qui se servent mutuellement de contre-ion.

### 5.2.1 Le Z-scan : généralités et quantification de l'incertitude

Les mesures d'ADP ont été effectuées par K. Kamada (Osaka, Japon). La méthode utilisée est le Z-scan en régime fs, dont le principe a été présenté au paragraphe 1.3.4. Cette méthode est utilisée pour la mesure des spectres d'ADP dans l'IR car il n'existe pas de référence de fluorescence pour calibrer des spectres d'excitation à deux photons à ces longueurs d'onde. Les mesures de Z-scan permettent de mesurer le processus d'ADP pure : la courte durée du pulse laser (fs) ne permet pas de réabsorption depuis l'état excité. Le détail de la procédure expérimentale et du traitement des données a déjà été publié par l'auteur.[180,181]

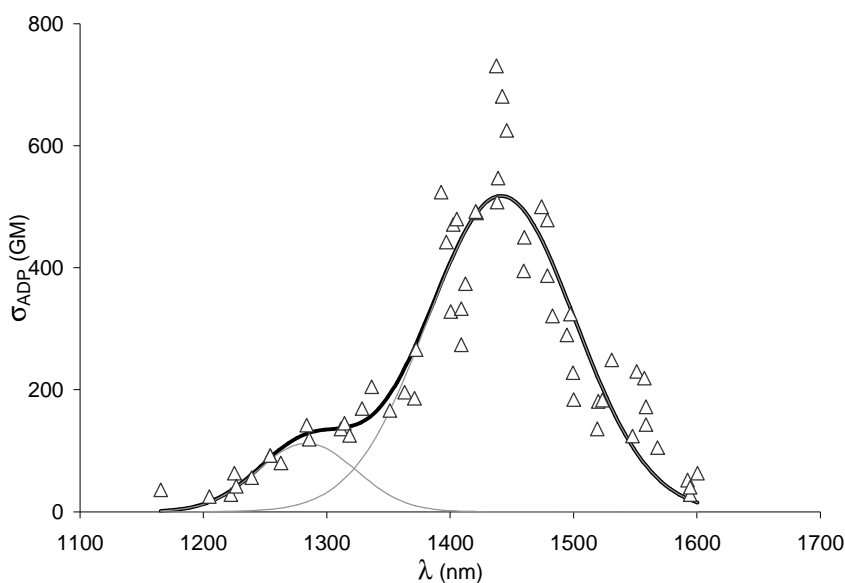
Au cours des différentes campagnes de mesure, le composé **7a**, qui est la cyanine symétrique  $DD^+$ , a été mesurée à cinq reprises, afin d'évaluer la reproductibilité de la mesure. Le spectre d'ADP comprenant l'ensemble des valeurs de  $\sigma_{ADP}$  est présenté Figure 101. De part le traitement des données, la précision des mesures est de 15% environ (signalée par les barres d'erreurs). L'expérience apparaît bruitée mais néanmoins relativement reproductible : quelque soit la mesure, la longueur d'onde maximale d'ADP est de 1440 nm et la section efficace maximum d'ADP est de 600 GM environ. Cependant, l'erreur liée à la reproductibilité des mesures est supérieure aux 15 % issus du traitement des données. Par exemple, au niveau du maximum, la valeur varie entre 508 GM et 731 GM suivant les mesures. Si l'on se place à d'autres longueurs d'onde, la reproductibilité est meilleure :  $\sigma_{ADP} = 180 \text{ GM} \pm 10\%$  à 1350 nm ou encore  $\sigma_{ADP} = 190 \text{ GM} \pm 20\%$  à 1525 nm. Il apparaît donc que les valeurs de sections efficaces d'ADP sont données avec une incertitude estimée à 30% au maximum.



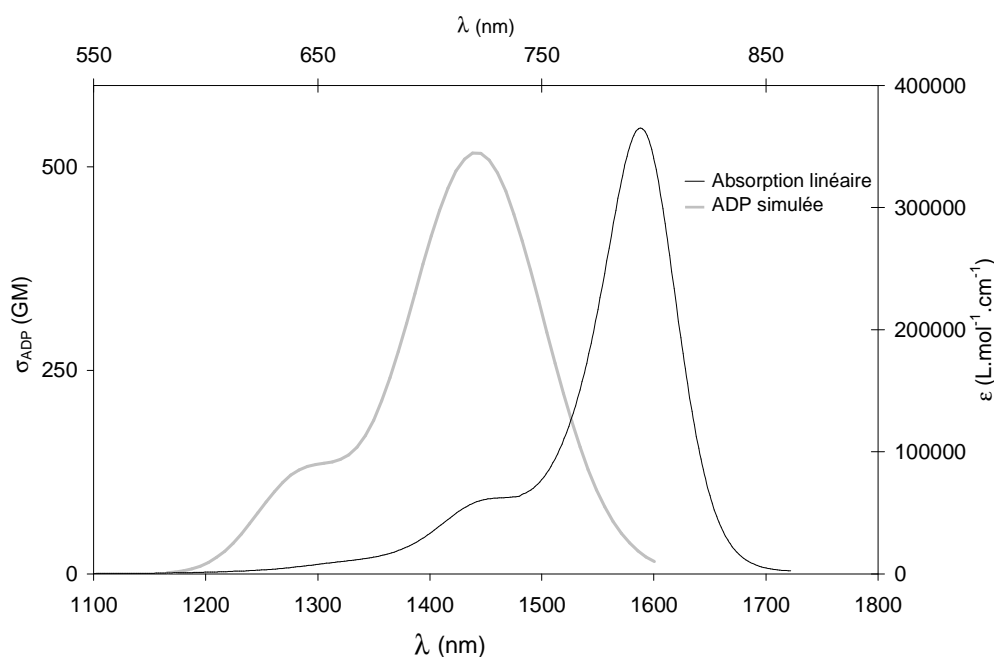
**Figure 101 : superposition des différentes mesures d'ADP par Z-scan pour 7a[Br]**

Afin d'obtenir une valeur de  $\sigma_{\text{ADP}}$  moyennée, une simulation du spectre a été effectuée avec le logiciel Origin. Deux gaussiennes ont été nécessaires pour reproduire le spectre. En effet, la présence de l'épaule autour de 1300 nm rend impossible la simulation du spectre à partir d'une gaussienne unique. Le résultat est représenté Figure 102. Il est intéressant de noter que ce spectre reproduit l'allure du spectre d'absorption linéaire. La superposition des deux spectres (représentée Figure 103) fait cependant apparaître que l'état atteint par excitation à deux photons possède une énergie supérieure à celle de l'état peuplé à un photon. Ce cas est caractéristique des molécules centrosymétriques (voir paragraphe 1.3.5), mais semble également caractéristique des cyanines.[106,182]

Ce sont les valeurs extraites de cette simulation qui seront utilisées dans la suite. De plus, dans la suite de ce chapitre, le spectre d'ADP de  $\text{DD}^+$  sera constitué des points expérimentaux qui coïncident avec la simulation. Cette étude n'a pas été réalisée sur d'autres chromophores. Pour ces derniers, il faudra donc considérer que les valeurs de  $\sigma_{\text{ADP}}$  contiennent une incertitude estimée au maximum à 30 %.



**Figure 102 : simulation du spectre d'ADP à partir de deux gaussiennes**



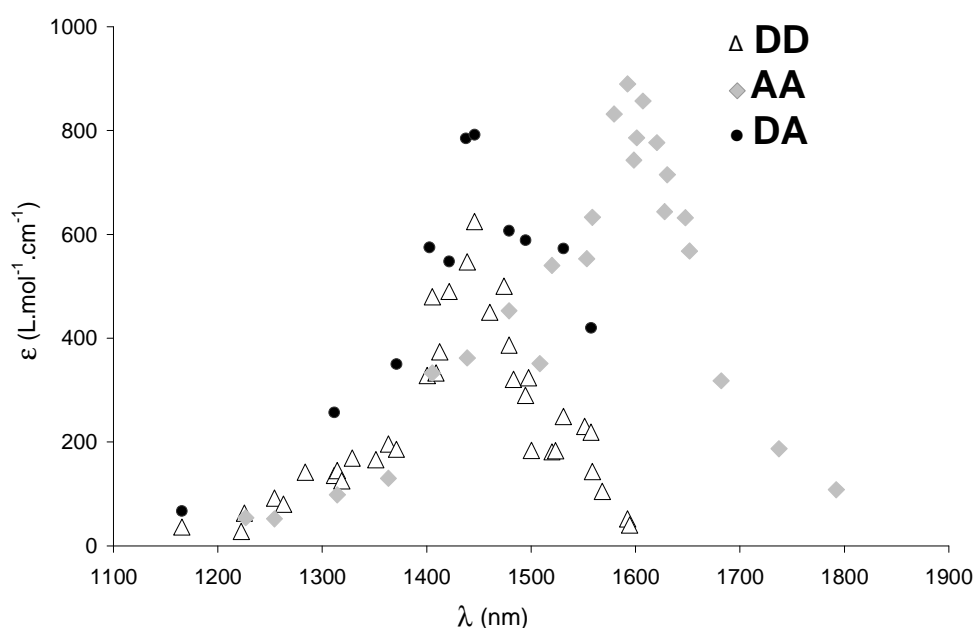
**Figure 103 : comparaison des spectres d'absorption linéaire (trait noir) et d'ADP (trait gris)**

### 5.2.2 Influence du type de cyanine

Les spectres d'ADP des différentes chloro-heptaméthines  $DD^+$ ,  $AA^-$ ,  $DA$  ont été obtenus (Figure 104, les barres d'erreurs ont été omises pour plus de lisibilité). Il apparaît, en tenant compte de l'erreur sur la mesure de la section efficace, que ces composés ont globalement la même efficacité; les sections efficaces d'ADP sont comprises entre 500 GM et 1000 GM ( $516 \text{ GM} \pm 30\%$  pour  $DD^+$ ,  $890 \text{ GM} \pm 30\%$  pour  $AA^-$  et  $792 \text{ GM} \pm 30\%$  pour  $DA$ ). Cet ordre de grandeur est en accord avec les valeurs obtenues pour des molécules similaires décrites dans la littérature. Il est

intéressant de noter que l'ordre relatif de la longueur d'onde maximale d'ADP suit la même tendance que pour l'absorption linéaire : un décalage vers le rouge est observé lorsque l'on passe de  $DD^+$  à DA puis à  $AA^-$  ( $\lambda_{ADP}(7a) = 1440$  nm,  $\lambda_{ADP}(12a) = 1446$  nm,  $\lambda_{ADP}(11) = 1592$  nm). C'est  $AA^-$  qui possède la plus grande section efficace d'ADP. Cette valeur est à relier au fait que ce composé possède la longueur d'onde maximale d'ADP la plus décalée vers le rouge.

Les valeurs de section efficace obtenues sont largement inférieures à celle des poly porphyrines décrites au paragraphe 2.3.3. En effet, ces composés possèdent des sections efficaces parfois supérieures à 100000 GM. Cependant, l'objectif des auteurs n'est clairement pas l'obtention de molécules fonctionnelles. Marder et coll. ont décrit des dipôles et des quadripôles qui possèdent des valeurs de section efficaces d'ADP de 1500 GM environ. Même si ces composés possèdent des structures relativement semblables aux molécules que nous avons synthétisées, ils nécessitent également de nombreuses étapes de synthèse. L'efficacité de nos chromophores en ADP ne les place pas parmi les composés les plus actifs, mais leurs propriétés ONL sont suffisantes pour envisager des mesures de limitation optique, compte tenu de leur bonne solubilité.

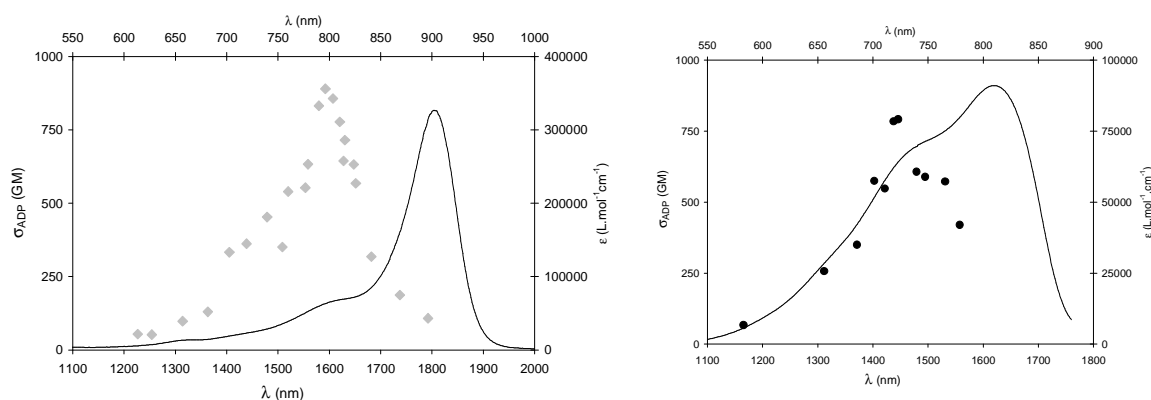


**Figure 104 : spectre d'ADP des composés DD, AA et DA**

La comparaison avec les spectres d'absorption linéaire fournit également des informations intéressantes : la bande d'ADP de **11** ( $AA^-$ ) (respectivement **7a**,  $DD^+$ ) est décalée vers le bleu par rapport à l'absorption linéaire à énergie moitié (Figure 105). Comme il a été évoqué, ce cas n'est pas caractéristique pour des molécules non centrosymétriques, pour lesquelles les états peuplés par excitation à un photon le sont également par excitation à deux photons. Le spectre d'ADP possède donc la même allure que le spectre d'absorption linéaire, mais à des énergies supérieures.

De façon plus surprenante, ce phénomène a également été observé pour le composé DA, qui est dipolaire. Même si les deux bandes sont proches, il semble que dans ce cas encore l'état excité de plus basse énergie atteint à un photon soit interdit à deux photons.

Ces similitudes entre les trois produits ( $DD^+$ , DA et  $AA^-$ ) montrent une nouvelle fois que ces composés semblent appartenir à la même famille.

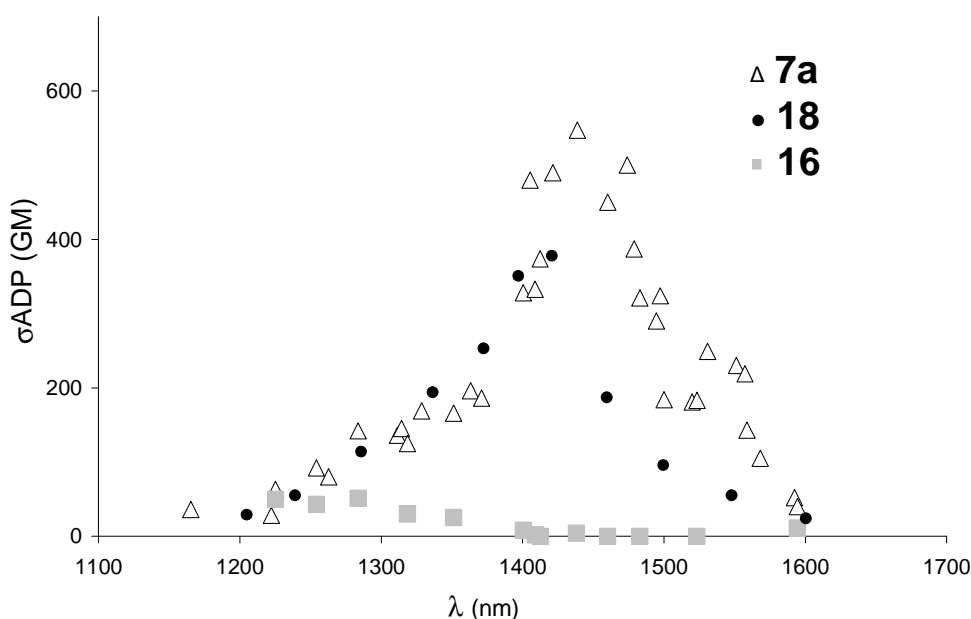


**Figure 105 : comparaison des spectres d'absorption linéaire et d'ADP pour les composés 11 (à gauche) et 12a (à droite)**

Après avoir étudié les chloro-heptaméthines, l'influence du substituant central sur l'ADP des cyanines est maintenant discuté.

### 5.2.3 Effet de la substitution

L'influence du substituant central sur l'ADP a été mise en évidence sur **7a**[Br] ( $DD^+$ ). La longueur d'onde maximale d'ADP subit un décalage vers le bleu lorsque le chlore est remplacé par un phénoxy puis par une amine (Figure 106), comme dans le cas de l'absorption linéaire : alors que  $\lambda_{ADP}(\mathbf{7a}) = 1440$  nm,  $\lambda_{ADP}(\mathbf{18}) = 1397$  nm et  $\lambda_{ADP}(\mathbf{16}) = 1284$  nm. Pour ce qui est de la section efficace d'ADP, alors que **7a** et **18** ont des sections efficaces d'ADP du même ordre de grandeur (respectivement 516 GM et 351 GM), le composé amino-substitué **16** possède une ADP négligeable (quelques dizaines de GM au maximum). La tendance observée pour le coefficient d'extinction molaire se retrouve donc également pour la section efficace d'ADP. Cette tendance a été également vérifiée sur les autres cyanines ( $AA^-$  et DA). L'ensemble des données d'ADP est résumé dans le Tableau 10 (page 118).



**Figure 106 : effet de la substitution du chlore sur l'ADP des cyanines de type  $DD^+$**

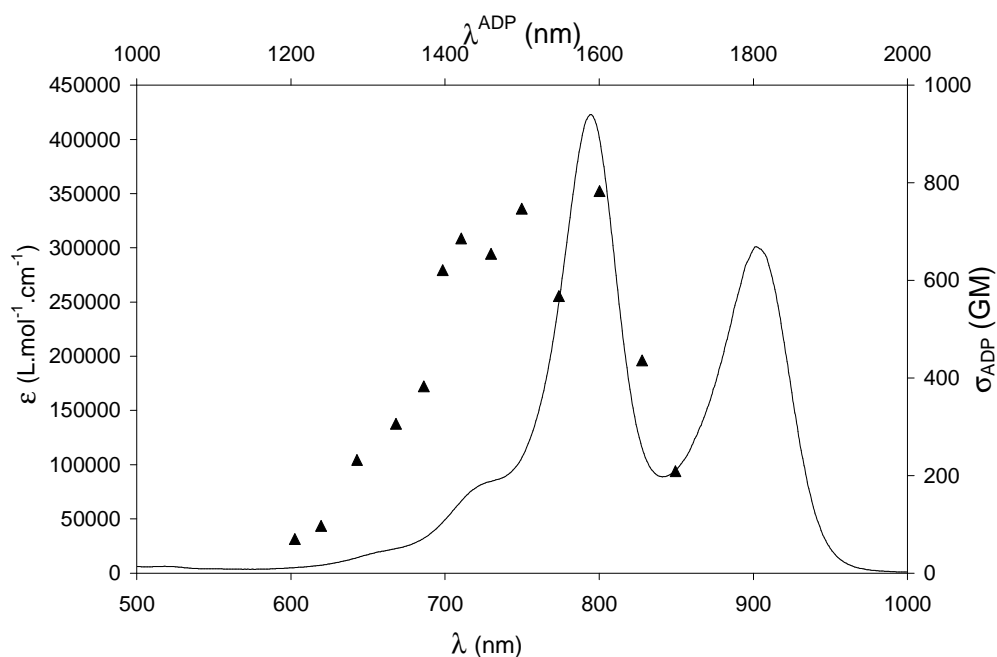
Il apparaît donc que les trois types de chloro-heptaméthines ( $DD^+$ ,  $AA^-$ ,  $DA$ ) possèdent les mêmes propriétés d'ADP : une forte bande décalée vers le bleu par rapport à l'absorption linéaire à énergie moitié. Le remplacement du chlore central par une amine produit le même effet sur les trois chromophores : l'ADP subit un décalage vers le bleu et un effondrement de la section efficace. La section efficace d'ADP de **18** est légèrement inférieure à celle de **7a**, avec une longueur d'onde décalée vers le bleu de 40 nm. Pour ce composé, la tendance observée pour l'absorption linéaire se retrouve également au niveau de l'ADP. L'ADP des composés de type  $DA$  et  $AA^-$  substitués par un phénolate (**20** et **22**) n'a pas encore été mesurée donc aucune conclusion générale ne peut être effectuée sur ces composés fonctionnalisés par un phénolate.

#### 5.2.4 Cas de la cyanine supramoléculaire $[DD][AA]$

Les composés décrits précédemment possèdent une absorption non-linéaire conséquente sur une gamme de 200 nm environ : 1350-1550 pour  $DD^+$  et  $DA$  et 1500-1700 nm pour  $AA^-$ . Chaque composé semble donc adapté à la limitation optique dans la zone considérée. Dans le cas de l'assemblage supramoléculaire de cyanine  $[DD][AA]$ , l'ADP est la somme des ADP des deux composés : la molécule possède une absorption non-linéaire sur l'ensemble de la gamme 1300-1700 nm. Cependant, le spectre de  $[DD][AA]$  correspond environ à la somme des spectres de  $[DD]Br$  et de  $[NBu_4][AA]$  avec une section efficace d'absorption de 747 GM à 1500 nm ; il n'y a apparemment pas d'effet de coopération entre les chromophores du fait de l'assemblage



supramoléculaire. Ce composé demeure quand même particulièrement intéressant car il permet d'envisager une protection large bande dans l'IR (1300-1700 nm).



**Figure 107 : comparaison des spectres d'absorption linéaire (trait continu) et d'ADP (triangles) de la cyanine supramoléculaire [DD][AA]**

**Tableau 10 : données spectrales issues des mesures d'ADP**

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{ADP}}$ (nm)	$\sigma_{\text{ADP}}$ (GM)
<b>7a</b>	794	1440	516
<b>11</b>	900	1592	890
<b>12a</b>	810	1446	792
<b>9a</b>	833	1495	544
<b>16</b>	635	1284	51
<b>21</b>	735	1405	153
<b>19</b>	692	1284	109
<b>18</b>	778	1397	351
<b>[7a][11]</b>	900	1499	747

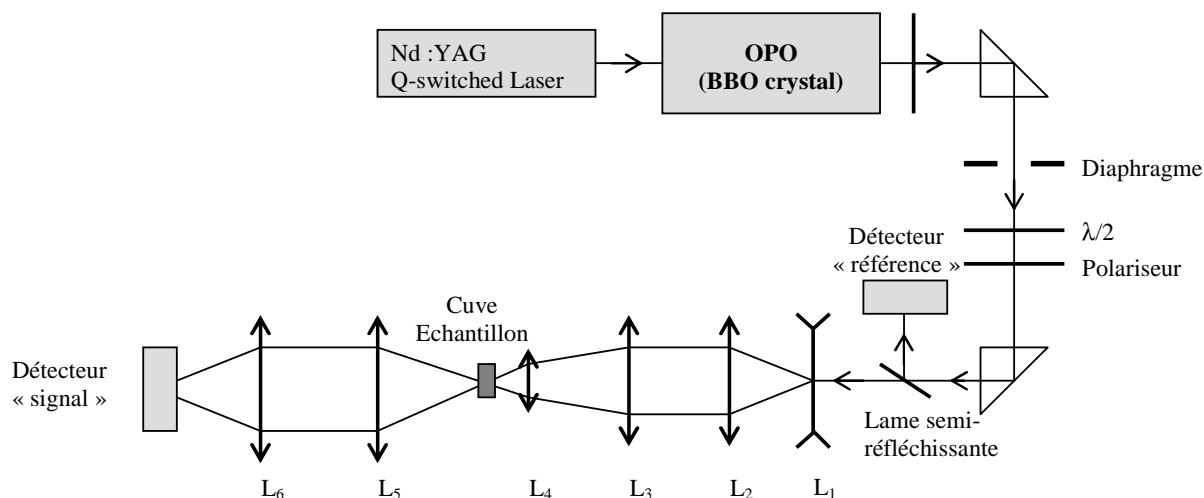
Cette étude de l'ADP des cyanines en régime fs a permis de mettre en avant certains chromophores particulièrement efficaces : les chloro-heptaméthines. Ces composés, qui possèdent de plus les conditions de solubilité requises, seront testés pour leurs propriétés de limitation optique lors des mesures de transmission non-linéaire.

### 5.3 Limitation optique

Les expériences de LO ont été effectuées lors de deux sessions de mesures en collaboration avec P. Feneyrou au sein du laboratoire Optics and Optronics de Thales Research & Technology. Contrairement aux mesures de Z-scan qui ont été effectuées au Japon, je me suis personnellement impliqué dans les mesures de LO.

#### 5.3.1 Dispositif expérimental

Les mesures de transmission non-linéaire ont été effectuées en utilisant un banc optique mis au point par G. Wetzl et P. Feneyrou (Thales). Ce banc est constitué d'un oscillateur paramétrique optique (OPO), pompé par un laser Nd :YAG triplé délivrant des impulsions de 7 ns. Le diamètre du faisceau laser est de 60  $\mu\text{m}$  au point focal. La variation de l'angle du cristal non-linéaire permet de faire varier la longueur d'onde du laser. La variation d'intensité incidente est effectuée au moyen d'une lame demi-onde achromatique et d'un polariseur. La courbe de transmission non-linéaire est obtenue en récoltant l'intensité lumineuse avant l'échantillon (détecteur référence) et après l'échantillon (détecteur signal).



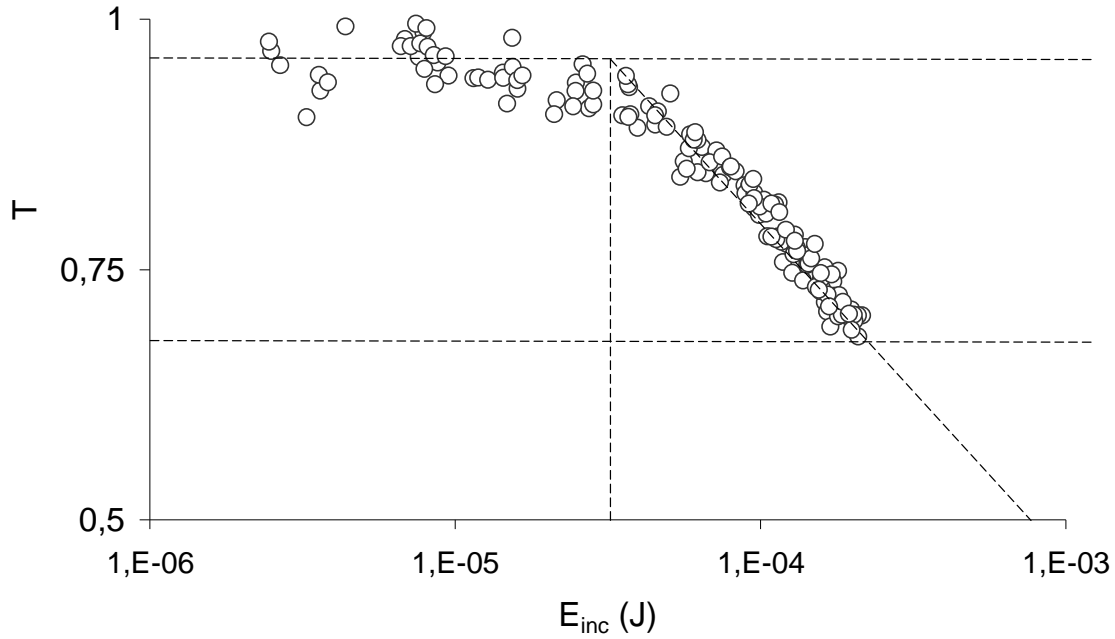
**Figure 108 : schéma du banc optique utilisé pour les mesures de transmission non-linéaire**

### 5.3.2 Courbes expérimentales et interprétation du phénomène

#### 5.3.2.1 Exemple de courbe obtenue

Pour chaque composé, une solution microfiltrée de chromophore à forte concentration dans le DCM ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  environ) a été utilisée. Chaque courbe obtenue correspond à un balayage en puissance à une longueur d'onde fixée. Par exemple, la Figure 109 représente la courbe de transmission non-linéaire obtenue à  $1500 \text{ nm}$  pour **7a** ( $\text{DD}^+$ ). Aux faibles puissances, la courbe peut être assimilée à une droite d'ordonnée  $T = 1$  : le composé est transparent. A partir du seuil de limitation situé à  $2 \cdot 10^{-5} \text{ J}$ , la transmission diminue jusqu'à atteindre une valeur de 70 % environ pour une intensité incidente de  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ J}$ . L'atténuation maximale est limitée par la puissance du laser incident et non par l'efficacité du chromophore. Une certaine dispersion des points est observée à faible intensité en raison de l'instabilité du laser.

Des courbes similaires ont été obtenues pour plusieurs longueurs d'ondes afin d'étudier l'efficacité de la protection en fonction de la longueur d'onde. Afin de prendre en compte la taille du faisceau laser, l'abscisse est convertie en fluence ( $\text{J.cm}^{-2}$ ).



**Figure 109 : exemple de courbe de transmission non-linéaire obtenue à 1500 nm pour le composé 7a**

### 5.3.2.2 Interprétation du phénomène

Les traitements théoriques des mesures de Z-scan et de transmission non-linéaire étant les mêmes (voir paragraphe 1.3.4), la courbe de LO a tout d'abord été analysée en supposant que le processus impliqué est une ADP pure. Dans l'équation de propagation de la lumière, le paramètre qui prend en compte ce phénomène est le coefficient d'ADP  $\alpha_2$  (qui est proportionnel à  $\sigma_{ADP}$ ).

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 \quad (5)$$

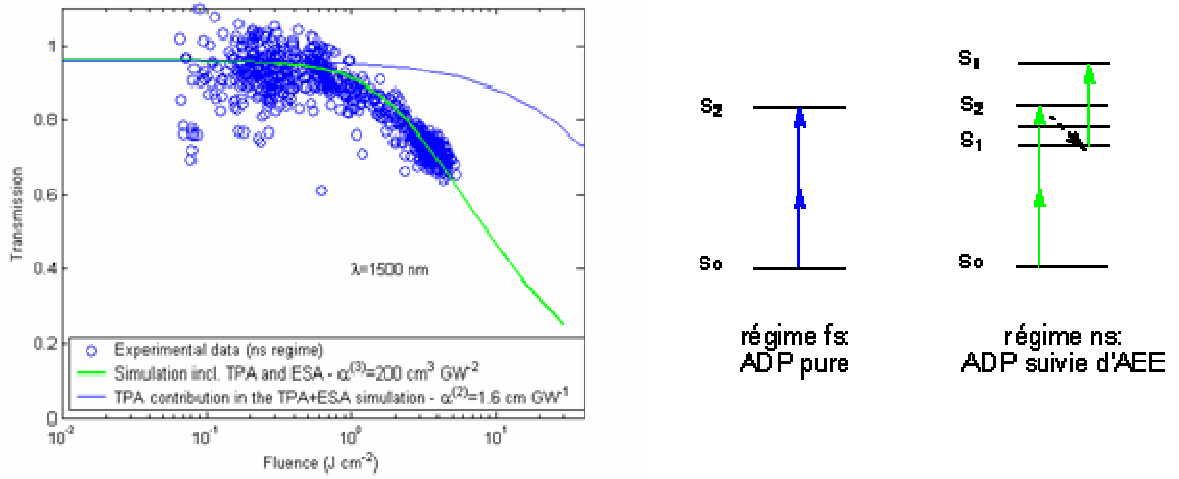
Ce coefficient  $\alpha_2$  intervient également dans l'équation de la courbe de transmission non-linéaire ; la transmission  $T$  est fonction de  $\alpha_2$  et de paramètres liés au laser :

$$T_{nl} = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha_2 L I}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + \alpha_2 L I e^{-u^2}) du \quad (15)$$

Dans le cas où la réabsorption depuis l'état excité ne peut être négligée, comme souvent en régime ns en raison de la durée du pulse laser, le paramètre qui permet de prendre en compte l'ADP et l'absorption depuis l'état excité (AEE) est le coefficient d'absorption à trois photons (ATP)  $\alpha_3$  qui intervient dans l'équation de propagation de la lumière :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 - \alpha_3 I^3 \quad (11)$$

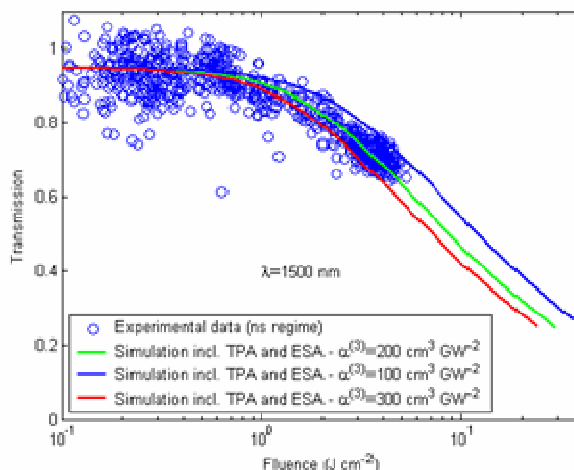
Une première simulation de la courbe de transmission non-linéaire a été effectuée en utilisant le coefficient d'ADP  $\alpha_2$  issu des mesures de Z-scan en régime fs (Figure 110, courbe bleue), afin de vérifier si l'AEE intervient. Un grand décalage est observé entre la courbe expérimentale et la simulation : l'hypothèse qui consistait à négliger les phénomènes d'ordres supérieurs n'est donc pas valable. La simulation de la courbe prenant en compte le phénomène de réabsorption est représentée sur la Figure 110 (courbe verte, à gauche) : dans ce cas, il y a bien corrélation entre l'expérience et la théorie. En régime ns, l'ADP des composés étudiés est donc suivie d'AEE.



**Figure 110 : interprétation du phénomène de limitation optique**

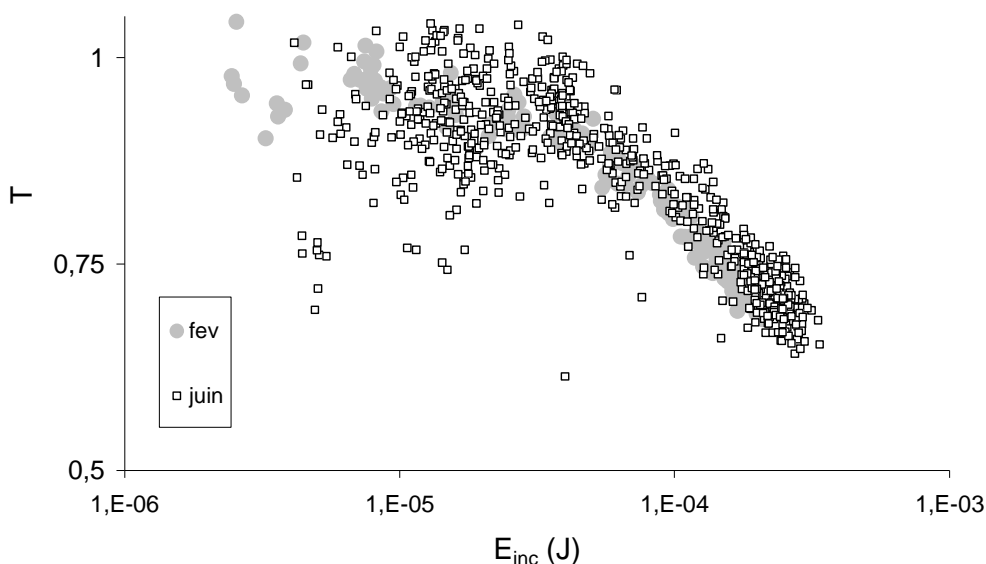
### 5.3.2.3 Quantification de l'incertitude

La Figure 111 montre l'incertitude liée à la détermination de  $\alpha_3$  : pour une même courbe expérimentale, les trois courbes (trait fin) représentent les trois valeurs extrêmes de coefficient d'ATP ( $\alpha_3 = 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$ ,  $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$ ,  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$ ). La détermination de  $\alpha_3$  est donc effectuée avec une incertitude de 50%. Cependant, lors de la deuxième campagne de mesures, le laser s'est avéré plus stable et l'incertitude sur la mesure de  $\alpha_3$  était donc inférieure.



**Figure 111 : transmission non-linéaire et simulations théoriques utilisant différents coefficients  $\alpha_3$ .**

Le composé **7a** ( $\text{DD}^+$ ) a été mesuré lors des deux sessions de mesures. Les courbes obtenues sont représentées Figure 112. Il apparaît que lors de la deuxième session (cercle gris), le laser était plus stable mais moins puissant. Même si les courbes semblent superposables, une déviation est observée. Par exemple, l'énergie permettant une transmission de 70% est de  $3 \text{ J.cm}^{-2}$  ou de  $4 \text{ J.cm}^{-2}$  suivant la mesure, soit une erreur liée à la reproductibilité de 25% environ. A cette incertitude, liée à la reproductibilité, se rajoute l'incertitude liée à la détermination du coefficient d'ATP  $\alpha_3$ .

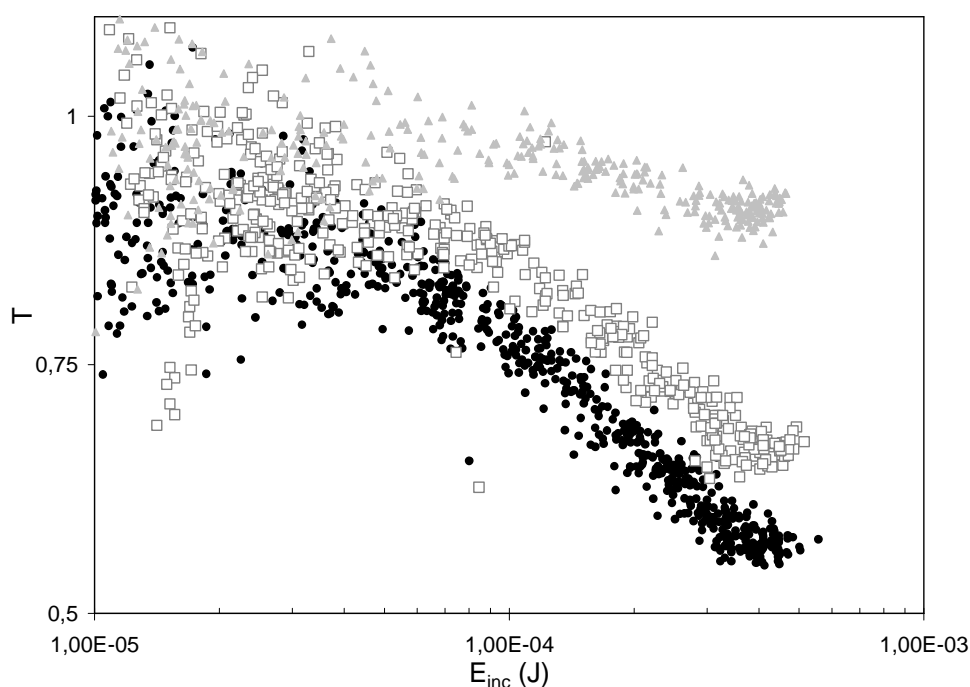


**Figure 112 : comparaison des courbes de transmission non-linéaire obtenues lors des deux sessions de mesures pour des solutions de **7a** de même concentration**

## 5.3.2.4 Effet de la concentration

La forte solubilité des composés faisait partie de notre cahier des charges. Une expérience effectuée avec le chromophore **9b** à différentes concentrations (à longueur d'onde fixée) fait apparaître l'importance de ce paramètre (Figure 113). Avec la diminution de la concentration, la courbe de transmission non-linéaire tend à devenir une droite (pour  $C_1 = 220 \text{ g.L}^{-1}$ ) : le phénomène de limitation optique devient quasiment inexistant. Lorsqu'il est suffisamment dilué, le chromophore est quasiment transparent sur toute la gamme de puissance alors qu'il possède des propriétés d'ADP intéressantes. Un chromophore n'est donc intéressant pour la LO que s'il possède une solubilité suffisante ( $c > 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  pour **9b** par exemple). Aucune corrélation entre la concentration et le coefficient d'ATP n'a pu être déterminée. En effet, le passage de la concentration  $C_3$  ( $320 \text{ g.L}^{-1}$ ) à  $C_2$  ( $280 \text{ g.L}^{-1}$ ) ne s'est pas accompagné d'une diminution proportionnelle de  $\alpha_3$  ( $\alpha_3^{C_3} = 100 \text{ cm}^3.\text{GW}^{-2}$  et  $\alpha_3^{C_2} = 50 \text{ cm}^3.\text{GW}^{-2}$ ). Pour la courbe à plus faible concentration, aucune valeur de  $\alpha_3$  n'a pu être déterminée. Afin de tirer des conclusions quantitatives sur le rôle de la concentration, il sera donc important d'effectuer des mesures sur un composé plus efficace et en utilisant un plus grand éventail de concentrations différentes.

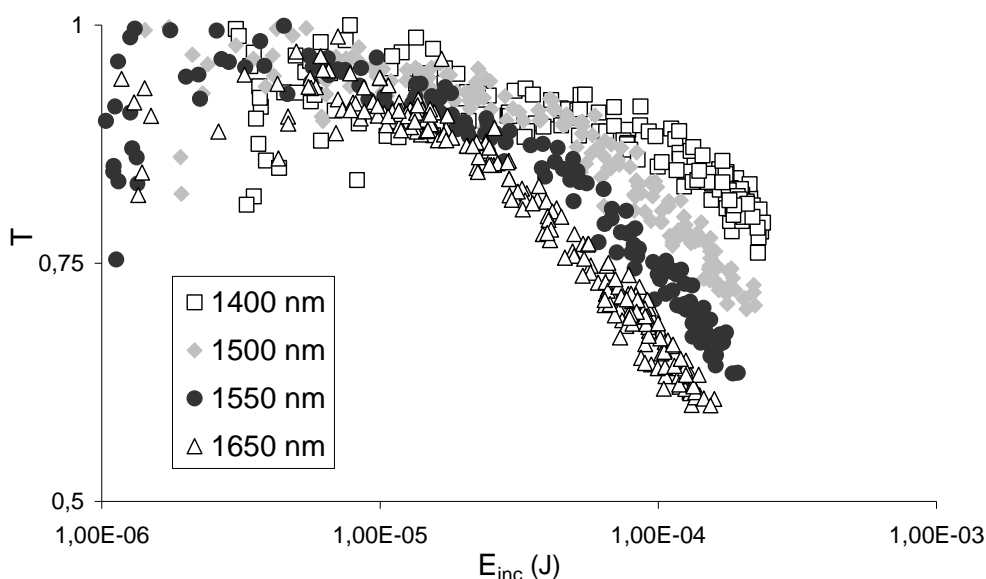
Cependant, cette expérience valide qualitativement notre approche qui consistait à donner une grande importance à la solubilité pour la conception de limiteurs optiques.



**Figure 113 : transmission non-linéaire de 9b à 1500 nm avec des solutions de concentrations  $C_1$  (triangles gris),  $C_2$  (carrés blancs),  $C_3$  (cercles noirs)**

## 5.3.2.5 Effet de la longueur d'onde

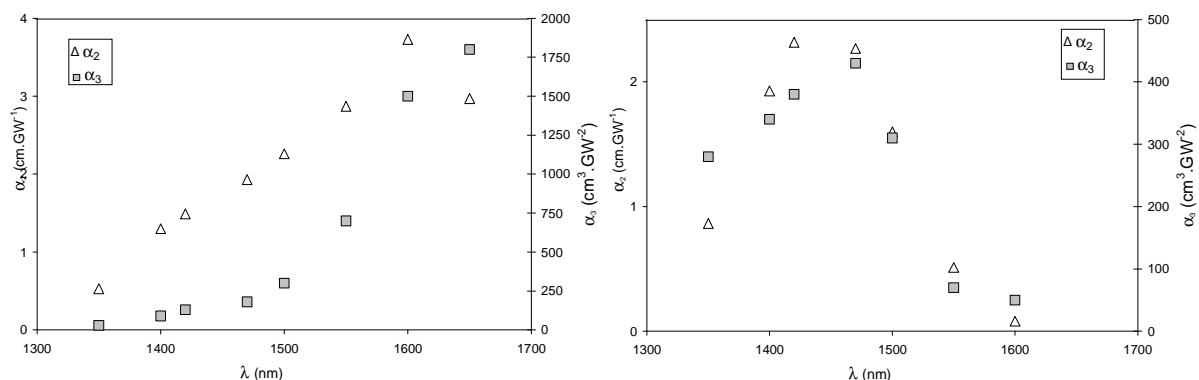
La Figure 114 représente la transmission non-linéaire obtenue pour la même solution du chromophore AA<sup>-</sup> (NBu<sub>4</sub>[11]) à différentes longueurs d'ondes ( $1400 \text{ nm} < \lambda < 1650 \text{ nm}$ ). Cette expérience permet de déterminer à quelle longueur d'onde le phénomène de limitation est le plus efficace. Dans le cas de AA<sup>-</sup>, il apparaît que le composé présente une protection maximale à 1650 nm : la transmission à  $10^{-4} \text{ J}$  varie de 75% à 60% lorsque la longueur d'onde passe de 1400 nm à 1650 nm.



**Figure 114 : transmission non-linéaire de solutions de NBu<sub>4</sub>[11] de même concentration à différentes longueurs d'onde**

A partir de ces courbes, il est possible de tracer le spectre d'ATP en régime ns et de le comparer au spectre d'ADP en régime fs (ADP pure) : cette étude permet de savoir si l'ADP et l'ADP suivie d'AEE ont lieu dans la même gamme de longueur d'onde. Par exemple, pour AA<sup>-</sup>, la limitation est maximale à 1650 nm (plus grande longueur d'onde utilisée) alors que l'ADP est maximale à 1592 nm (Figure 115 à gauche). Il n'y a pas de recouvrement exact entre les deux spectres. En revanche, dans le cas de **7a** (DD<sup>+</sup>) (Figure 115 à droite), les deux spectres sont superposables : les deux processus sont optimaux à la même longueur d'onde. Ces exemples font apparaître que l'optimisation d'un limiteur optique passe par l'optimisation de son ADP, mais également celle du recouvrement entre l'ADP et l'AEE. Cependant, les mesures de durée de vie des états excités n'ayant pas été effectuées, nous ne pouvons déduire la valeur de la section efficace d'absorption à l'état excité  $\sigma_{\text{AEE}}$ .





**Figure 115 : variation spectrale des coefficients  $\alpha_2$  (carrés) et  $\alpha_3$  (triangle) pour les composés **11** (AA<sup>-</sup>) (gauche) et **7a** (DD<sup>+</sup>) (droite)**

Ces différentes expériences (variation de la concentration et de la longueur d'onde) montrent l'importance des différents paramètres (solubilité, ADP, AEE), et pointent l'importance de l'optimisation de tous ces paramètres pour la conception de molécules efficaces pour la LO.

### 5.3.3 Discussion et bilan

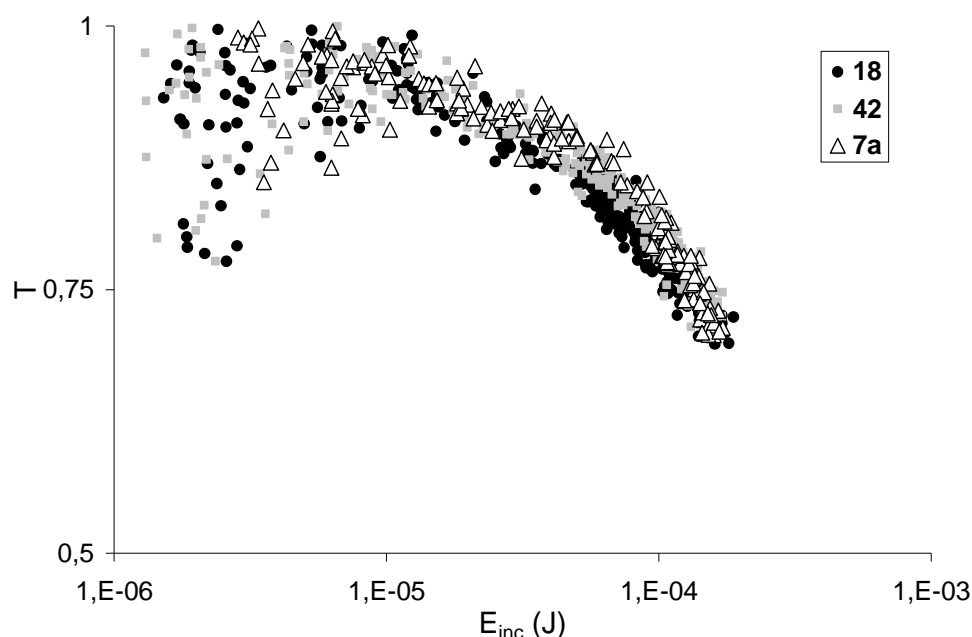
Les mesures de transmission non-linéaire confirment que les chromophores qui possèdent la plus forte ADP (DD<sup>+</sup>, AA<sup>-</sup>, DA) sont également les plus efficaces en LO.

Une valeur de  $\alpha_3$  de 1800 cm<sup>3</sup>.GW<sup>-2</sup> a été mesurée pour **11** à 1650 nm, ce qui constitue la plus forte section efficace d'ATP que nous ayons obtenu. De manière générale, les chloro-heptaméthines (DD<sup>+</sup>, AA<sup>-</sup>, DA) sont efficaces pour la LO ( $\alpha_3 > 200$  cm<sup>3</sup>.GW<sup>-2</sup>) tandis que leurs dérivés amino-substitués sont quasiment inactifs ( $\alpha_3 < 100$  cm<sup>3</sup>.GW<sup>-2</sup>). Il a été démontré que l'AEE est impliquée dans le processus de limitation. Même si les deux processus (ADP et AEE) ne possèdent pas forcément leur maximum d'efficacité à la même longueur d'onde, l'efficacité en LO a lieu dans la gamme spectrale où l'ADP est la plus forte : dans la gamme 1350-1550 nm pour DD<sup>+</sup> et DA, dans la gamme 1400-1650 nm pour AA.

Les composés qui possèdent une faible section efficace d'ADP, comme les amino-heptaméthines ( $\sigma_{\text{ADP}} < 100$  GM), ne sont pas actifs en LO ( $\alpha_3 < 100$  cm<sup>3</sup>.GW<sup>-2</sup>) : il semble donc que l'ADP soit le facteur limitant du processus. L'optimisation d'un limiteur optique en régime ns passe donc par l'optimisation de l'ADP, et par l'optimisation du recouvrement spectral entre l'ADP et l'AEE.

Le composé **18** présente des propriétés de LO comparables à celles de **7a**, mais à des longueurs d'onde décalées vers le bleu : la protection avec ce composé est optimale à 1420 nm ( $\alpha_3 = 450$  cm<sup>3</sup>.GW<sup>-2</sup>). Pour ce chromophore, le gain de solubilité apporté par le dendron (composés **42** et **43**)

peut permettre, en plus, une meilleure efficacité à l'état solide. En effet, **42** possède un coefficient d'ATP de  $320 \text{ cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$ , ce qui est comparable aux valeurs obtenues pour **7a** et **18**, en tenant compte de l'incertitude de la mesure, compte tenu de la bonne superposition des courbes de LO.



**Figure 116 : transmission non-linéaire à 1420 nm pour des solutions de 7a, 18 et 42 de même concentration**

Si l'on regarde de plus près la longueur d'onde 1500 nm, il apparaît que les trois composés les plus efficaces en LO possèdent un coefficient d'ATP similaire (environ  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$ , lorsque les données sont ramenées à une concentration égale de  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), bien que leur maxima soit situés dans des gammes différentes (1450 nm pour DD et 1650 nm pour AA<sup>-</sup>). Ces composés sont donc efficaces pour la limitation optique à 1500 nm et plus largement dans la gamme 1300-1500 nm pour DD<sup>+</sup> et DA, et dans la gamme 1400-1650 nm pour AA<sup>-</sup>.

Cette remarque illustre le potentiel de [DD][AA] pour une protection large bande (1300 – 1700 nm). En effet, [DD][AA] possède les caractéristiques spectrales de DD<sup>+</sup> et de AA<sup>-</sup>. La transmission non-linéaire de ce composé n'a pas encore été mesurée.

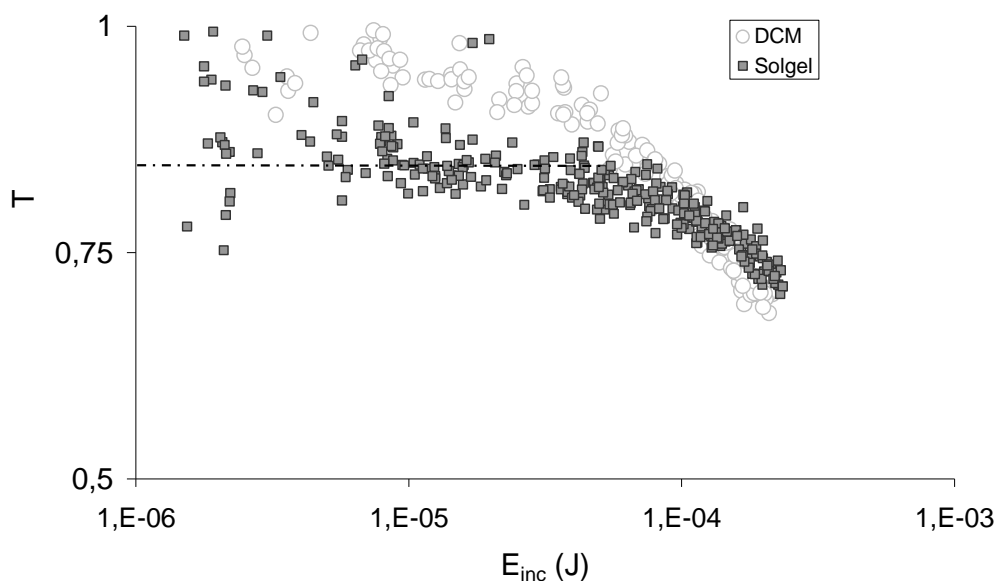
Si l'on cherche à comparer les composés que nous avons synthétisés avec les composés de la littérature, il est difficile de tirer de réelles conclusions. En effet, les expériences de Prasad sont réalisées en régime fs, c'est-à-dire sans AEE, ce qui explique la grande différence observée en terme de  $\alpha_3$  (par exemple  $\alpha_3^{\text{max}} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$  pour **2.1.d** (voir paragraphe 2.1.2)). Afin de d'obtenir des données comparatives, il pourrait être intéressant de mesurer sur notre banc optique la transmission non-linéaire de l'AsGa, qui est un semi-conducteur efficace pour l'ADP dans l'IR ( $\alpha_2 = 19 \text{ cm} \cdot \text{GW}^{-1}$  à 1300 nm).

Tableau 11 : données tirées des mesures de transmission non-linéaire

Composé	$\lambda_{ADP}$ (nm)	$\sigma_{ADP}$ (GM)	$\sigma_{ADP}^{1500}$ (GM)	$\lambda^{LO\ a}$ (nm)	$\alpha_3^{\max}$ (cm <sup>3</sup> .GW <sup>-2</sup> )	$\alpha_3^{1500\ b}$ (cm <sup>3</sup> .GW <sup>-2</sup> )	$\alpha_3^{1500*}\ c$ (cm <sup>3</sup> .GW <sup>-2</sup> )
<b>7a</b>	1440	516	300 GM	1470	450	310	280
<b>11</b>	1592	890	350	1650	1800	300	300
<b>12a</b>	1446	792	590	1520	330	330	240
<b>9b</b>	1495	544	544	1500	150	150	130
<b>21</b>	1405	153	115	1500	120	120	80
<b>19</b>	1284	109	30	1400	60	20	10
<b>18</b>	1397	351	190	1420	450	200	130
<b>42</b>	1397	351 <sup>d</sup>	190 <sup>d</sup>	1420	320	140	140

<sup>a</sup> longueur d'onde maximale d'ATP déduite des manipulations de LO <sup>b</sup> valeur du coefficient d'ATP à 1500 nm <sup>c</sup> valeur du coefficient d'ATP à 1500 nm rapporté à une concentration de 0.1 mol.L<sup>-1</sup> <sup>d</sup> valeurs de **18**

Les premiers essais de mesure à l'état solide, effectués sur l'échantillon de sol-gel dopé avec **7a** (DD<sup>+</sup>) ne permettent pas de tirer de réelles conclusions. En effet, des problèmes d'absorption résiduelle font que, pour certaines longueurs d'ondes, la transmission n'est pas de 100% même à faible énergie : par exemple, à 1500 nm, la transmission maximum est de 80% environ (Figure 117). Pour les longueurs d'onde où ce problème d'absorption est le moins prononcé, le phénomène de LO est moins marqué que pour la solution de concentration massique identique (Figure 117). De plus, le phénomène de photoblanchiment des chromophores est apparu aux faibles longueurs d'ondes (zone où le laser est le plus puissant).



**Figure 117 : comparaison des courbes de transmission non-linéaire obtenues pour le composé 7a en solution (cercles) et dans un massif sol-gel (carrés) à 1500 nm**

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus lors des études d'ONL du second et du troisième ordre montre que les cyanines sont des composés particulièrement intéressants pour ce type d'applications. En effet, même si des études de GSH complémentaires sont à réaliser pour comprendre le comportement de cette famille, les composés dipolaires neutres de type DA possèdent des valeurs de  $\mu\beta$  exceptionnelles. Ces composés sont donc des candidats très prometteurs pour des applications en électro-optique. Les propriétés d'ADP des cyanines sont également intéressantes. En effet, les chloro-heptaméthines possèdent des sections efficaces d'ADP de plusieurs centaines de GM entre 1300 nm et 1700 nm. Ces composés étant particulièrement solubles, des mesures de transmission non-linéaire ont été effectuées. Il apparaît que certains chromophores possèdent un comportement de limiteur optique en régime ns aux fréquences des télécommunications. Ce phénomène a été interprété sur la base d'un modèle d'absorption de trois photons.

Enfin, il est important de remarquer que toutes ces propriétés (GSH, ADP, LO) sont obtenues pour des chromophores qui nécessitent peu d'étapes de synthèse, ce qui augmente encore l'intérêt de ces composés, notamment en vue d'un passage aux matériaux.

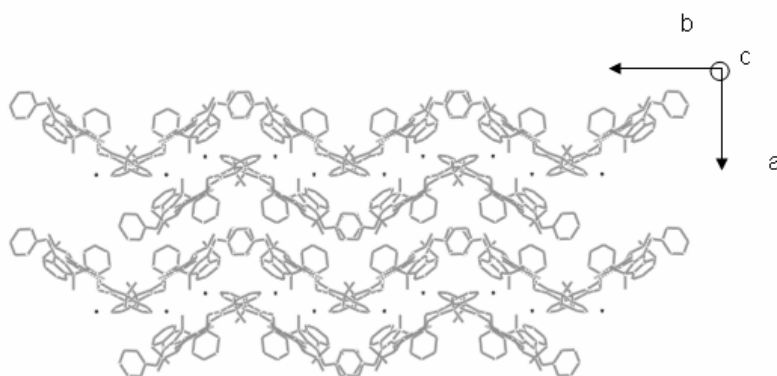
## **6 RELATION STRUCTURE/PROPRIETES D'UNE FAMILLE D'HEPTAMETHINES : EFFET DU CONTRE-ION**

Comme nous l'avons défini au chapitre 3.2, une cyanine possède théoriquement une structure non-alternée dans laquelle toutes les liaisons carbone-carbone de la chaîne conjuguée ont la même longueur. Cette structure, appelée polyméthine idéale est responsable de l'absorption caractéristique des cyanines. La première structure cristallographique que nous ayons obtenu est celle de **7a[Br]** (paragraphe 4.2.2). Cette structure présente une alternance marquée de simples liaisons et de doubles liaisons. Une structure de ce type avait déjà été obtenue sur des cyanines plus longues.[134] Cependant, cette observation nous a poussé à effectuer une étude conjointe spectroscopie d'absorption/structure cristallographique des heptaméthines.

### **6.1 Etude détaillée de l'heptaméthine 7a[Br] dissymétrique à l'état solide**

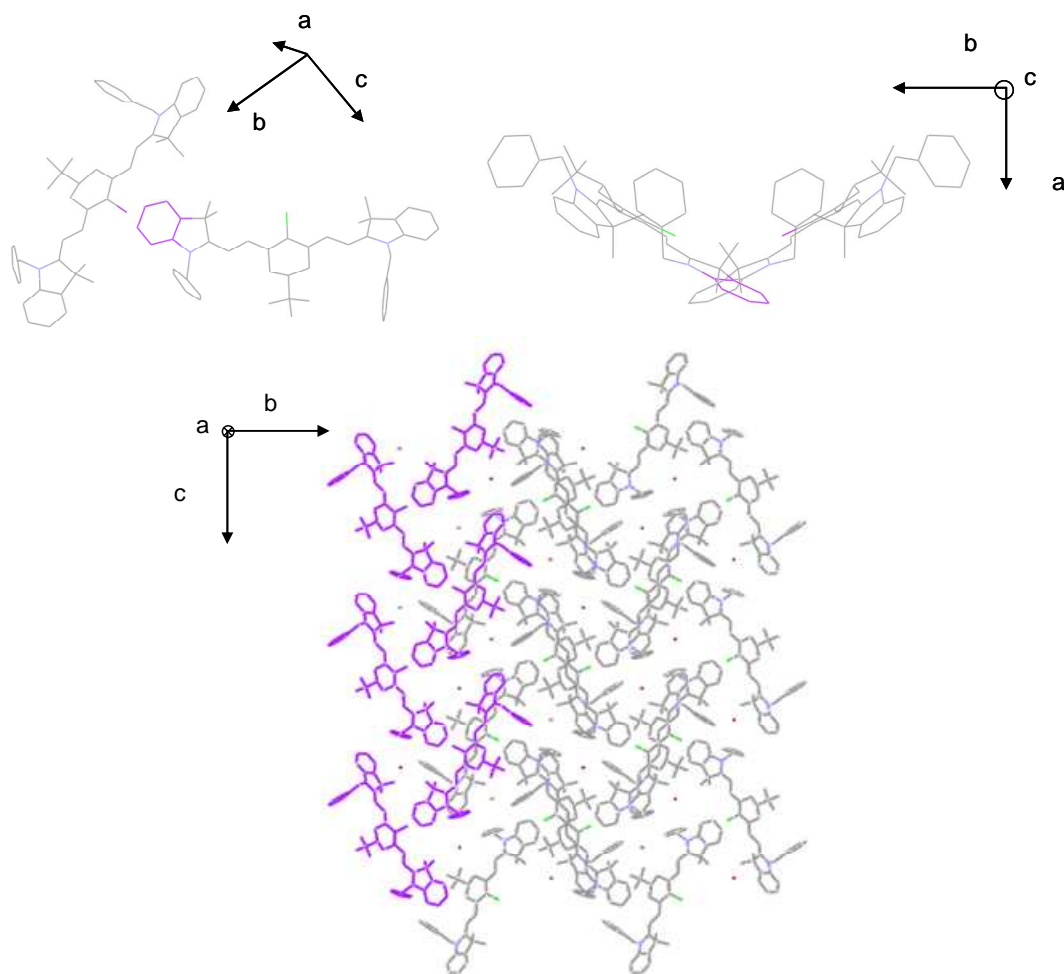
#### **6.1.1 Etude de la structure cristallographique**

L'empilement cristallin de **7a[Br]** est formé de doubles feuillets de chromophores cationiques en zig-zag séparés par un feuillet formé par l'anion bromure (Figure 118). Ces feuillets sont orientés perpendiculairement à l'axe a.



**Figure 118 : empilement cristallin selon l'axe c**

Au sein d'un feuillet cationique, la cohésion est assurée par des interactions Cl- $\pi$  ( $d \approx 3,8$  Å).[183,184] C'est cette interaction qui est à l'origine de la structure en zig-zag (Figure 119).

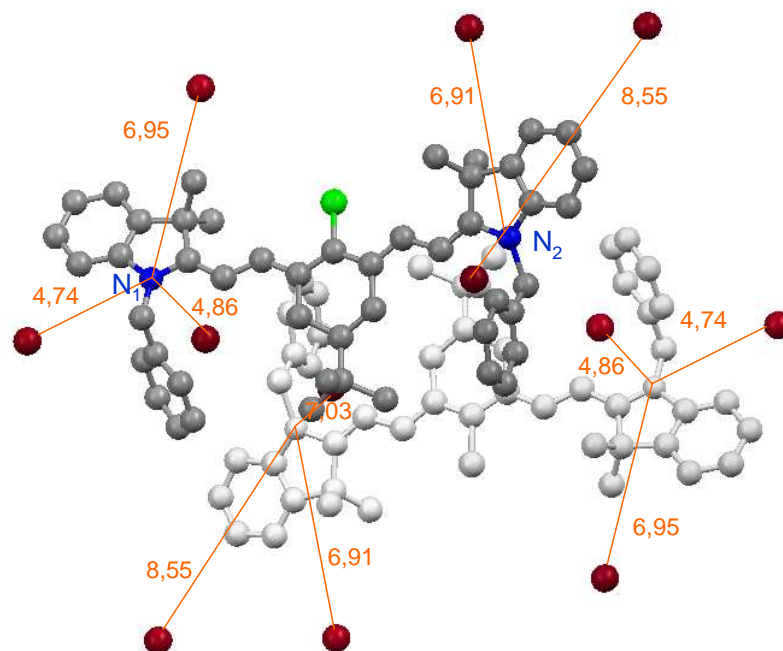


**Figure 119 : interaction Cl- $\pi$  et son rôle dans l'empilement cristallin**

La présence des anions bromures environnant l'heptaméthine semble avoir une influence sur la polarisation de la chaîne. En effet, si l'on considère les anions situés à proximité des atomes d'azote, l'azote  $N_1$  possède deux proches voisins situés à moins de 5 Å, pour un seul dans le cas de  $N_2$  (Figure 120). La liaison  $N_1$ -C mesure 1,34 Å, ce qui est plutôt comparable à une liaison C=N d'une imine (1,28 Å) alors que la liaison  $N_2$ -C ( $d = 1,41$  Å) possède plus un caractère de liaison simple C-N (1,47 Å).[185] De même, la chaîne conjuguée présente une alternance de simples liaisons et de doubles liaisons (

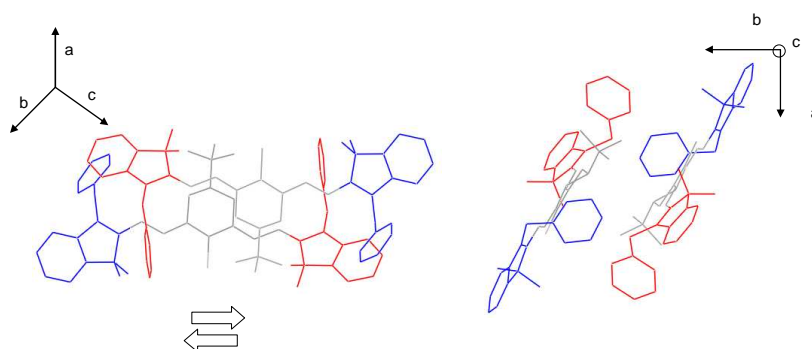
Tableau 13 :, page 1399) si l'on définit  $l_1$  la longueur moyenne des liaisons qui ont un caractère de simple liaison carbone-carbone et  $l_2$  la longueur moyenne de celles qui ont un caractère de doubles liaison, on retrouve les distances classiques d'un polyène alterné ( $l_1 = 1,42$  Å et  $l_2 = 1,36$  Å). A partir de ces deux distances, le paramètre d'alternance de liaison  $\Delta l$  ( $= l_1 - l_2$ ) est défini. Dans ce cas,  $\Delta l = 0,057$  Å. Dans ce cas la molécule peut être considérée comme un dipôle avec une amine tertiaire en tant que groupement électrodonneur et un iminium comme groupement

électroaccepteur, reliés par l'intermédiaire d'un système  $\pi$ -conjugué alterné. Cette polarisation est induite par la proximité de l'ion bromure.



**Figure 120 : représentation d'une molécule cationique et de son environnement anionique (les distances sont indiquées en Å)**

Sur la Figure 121, le groupement iminium est dessiné en rouge et l'amine est dessinée en bleu. L'alignement tête-bêche de ces dipôles de manière à minimiser la répulsion électrostatique participe donc également à la cohésion inter-feuillets. On peut cependant s'interroger sur le fait que ce phénomène est la conséquence de la polarisation de la cyanine ou au contraire s'il en est la force motrice.



**Figure 121 : assemblage des dipôles en dimère tête-bêche**

Cette étude montre que le composé **7a**[Br] est dissymétrique à l'état solide et que la présence de l'anion bromure est à l'origine de la dissymétrie.

### 6.1.2 Etude en solution

Nous venons de voir que la proximité avec le contre-ion peut influencer la structure de **7a**. Afin d'étudier plus en détail ce phénomène, des études en solution ont été menées. L'objectif était de contrôler la formation de la paire d'ions pour étudier les changements de propriétés. Les mesures ont donc été effectuées dans différents solvants en jouant sur leur caractère dissociant/non-dissociant.

L'étude par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) dans le  $\text{CDCl}_3$  de **7a**[Br] montre que le composé est symétrique en solution (voir paragraphe 4.2.2). L'étude dans le toluène- $d_8$  n'a pas fait apparaître de dissymétrie. Un léger décalage de déplacement chimique a été observé. Cependant, cette observation n'est pas incompatible avec l'existence d'une forme dissymétrique. En effet, la cinétique d'échange de l'ion peut être supérieure à l'échelle de temps de la RMN.

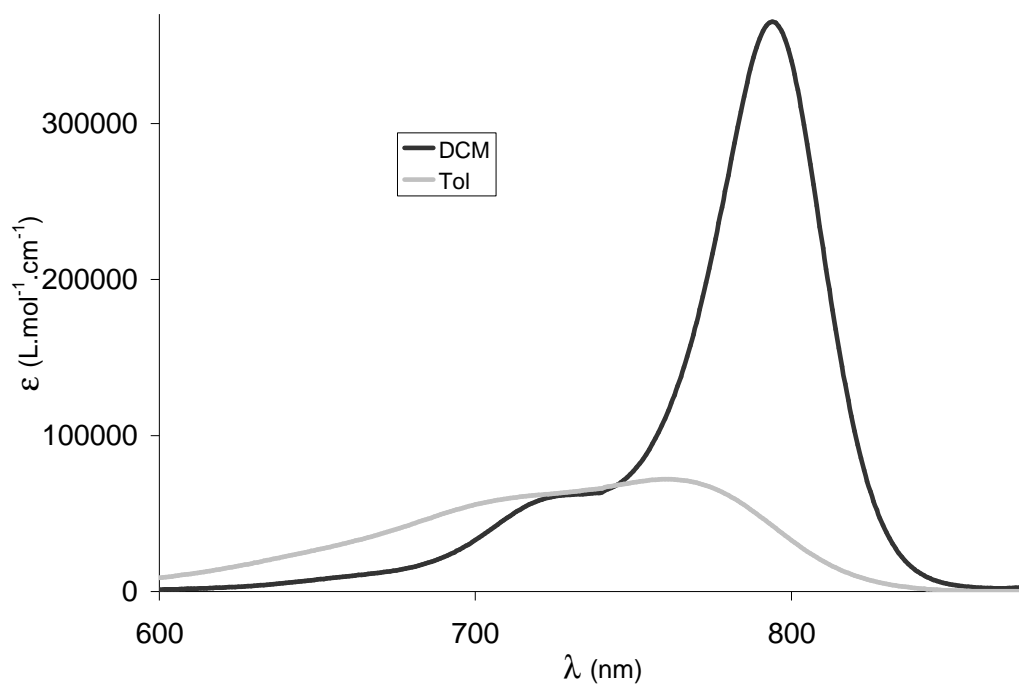
En revanche, l'étude par spectroscopie UV-Visible a montré une grande différence entre la mesure effectuée dans le DCM et celle dans le toluène.<sup>5</sup> L'avantage de la spectroscopie UV-Visible par rapport à la RMN est qu'elle permet d'observer de façon statistique et instantanée les propriétés des molécules en solution alors que la RMN ne reflète qu'une moyenne temporelle. Alors que le spectre obtenu dans le DCM est caractéristique d'une cyanine (bande fine et intense à 794 nm), le spectre dans le toluène présente un décalage vers le bleu de la longueur d'onde maximale d'absorption et un effondrement du coefficient d'extinction molaire : le spectre est formé de deux bandes superposées et d'intensité quasi-similaire ( $\epsilon_{760} = 72000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et ( $\epsilon_{710} = 50000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 122).

Le toluène, qui possède une constante de permittivité relative  $\epsilon_r = 1$ , est un solvant très peu dissociant, alors que le pouvoir dissociant du DCM est supérieur ( $\epsilon_r = 9$ ). En solution dans le toluène, il y a donc formation d'une espèce qui ne présente plus les caractéristiques des cyanines. Dans les solvants non-dissociants, il y a donc formation d'une paire d'ions dans laquelle le cation a « franchi » la limite cyanine. Ce phénomène peut être mis en parallèle avec la perte du caractère polyméthine idéal à l'état solide.

---

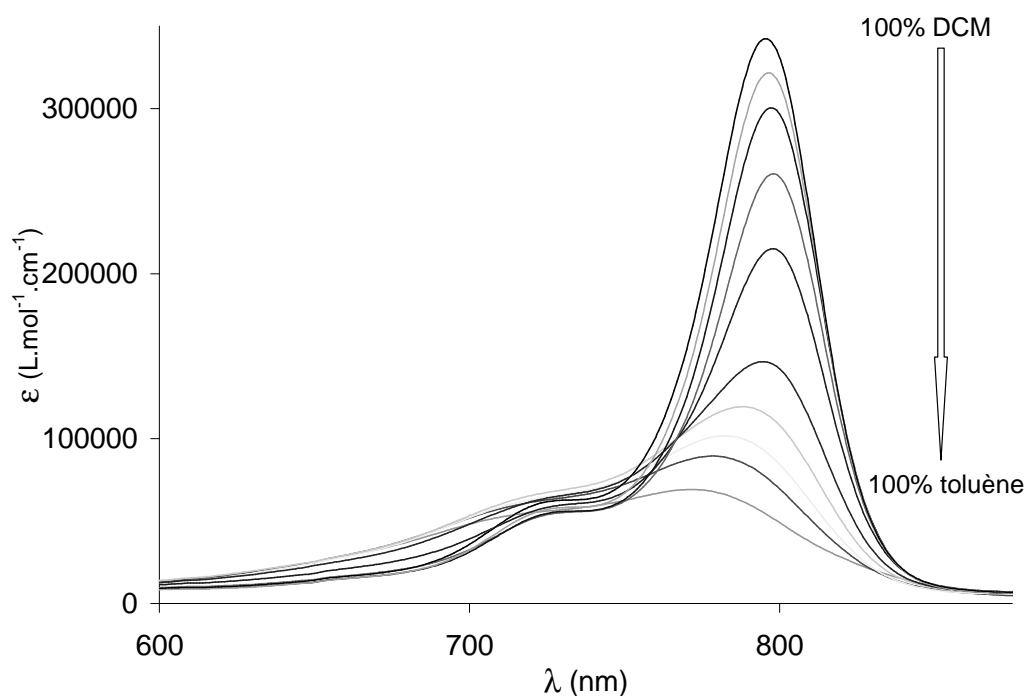
<sup>5</sup> Le spectre de solvatochromisme de 7a[Br] est présenté en annexe.





**Figure 122 : spectre d'absorption de 7a[Br] dans le DCM (trait noir) et dans le toluène (trait gris)**

Les spectres d'absorption de 7a[Br] dans un mélange DCM-toluène de ratio variable ont été obtenus (Figure 123). L'effondrement de la bande de type « cyanine » (100% DCM) se fait progressivement comme le montre les spectres obtenus avec des incréments successifs de 10% de toluène. La formation de la paire d'ions se fait donc graduellement.



**Figure 123 : spectres d'absorption de 7a[Br] réalisés dans un gradient de DCM-toluène**

L'étude par spectroscopie UV-Visible permet donc de formuler l'hypothèse de la formation de paires d'ions associées dans le toluène qui modifieraient la chaîne conjuguée de la cyanine et donc ses propriétés optiques. L'étude de la structure cristallographique a permis de mettre en avant le rôle joué par le contre-ion bromure. Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la nature du contre-ion sur la structure cristallographique et sur les propriétés optiques.

## 6.2 Influence de la nature de l'anion sur la structure et les propriétés de 7a

### 6.2.1 Synthèse des composés avec les autres anions

Afin d'étudier l'influence de la nature du contre-ion sur la paire d'ions formée, un changement d'anion a été effectuée sur 7a[Br]. Cet échange a permis de synthétiser les composés suivant : 7a[PF<sub>6</sub>], 7a[SbF<sub>6</sub>], 7a[I], 7a[Br], 7a[BL<sub>4</sub>], 7a[TRISPHAT] (Figure 124).[186]

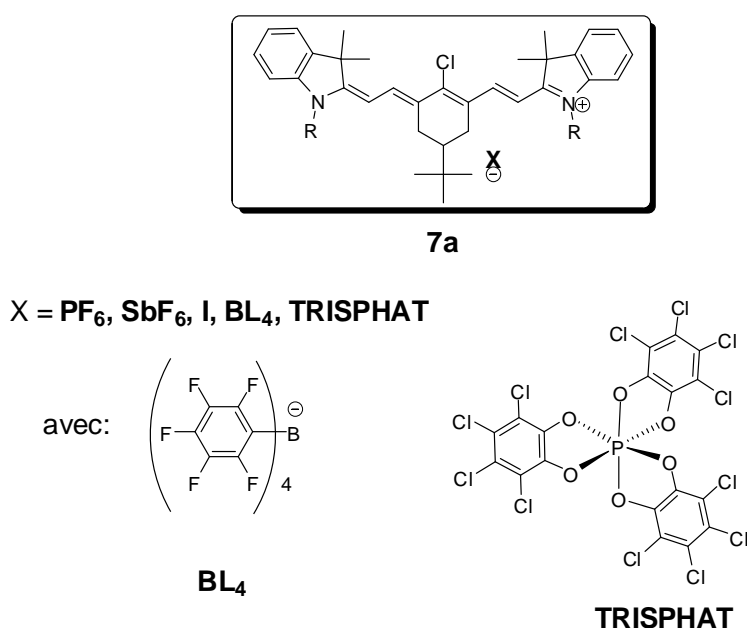


Figure 124 : structures des anions utilisés

Ces composés ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H dans le CDCl<sub>3</sub>. Les spectres des composés avec les différents anions possèdent les mêmes signaux caractéristiques que [7a]Br (deux doublets pour les quatre protons vinyliques), seuls les déplacements chimiques sont sensiblement différents. Le cas du spectre RMN de 7a[Δ-TRISPHAT] semble montrer que le Δ-TRISPHAT possède la particularité de présenter des propriétés de reconnaissance moléculaire vis-à-vis d'une des deux faces du composé 7a (voir Annexe III).

### 6.2.2 Influence de l'anion sur l'UV

Le spectre d'absorption des différents composés a été réalisé dans le DCM. Tous les composés présentent une longueur d'onde maximale d'absorption de 794 nm et un coefficient d'extinction molaire de 300000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> environ (Figure 125). La légère différence entre les coefficients d'extinction molaire peut être associée à deux paramètres : (i) l'imprécision liée à la pesée (ii) au fait que le DCM ne soit pas un solvant totalement dissociant.

Cette même étude réalisée dans le toluène présente des résultats complètement différents (Figure 126). En effet, comme nous l'avons observé au paragraphe 6.1.2, le composé 7a[Br] possède un spectre d'absorption avec une longueur d'onde maximale d'absorption de 761 nm et un coefficient d'extinction molaire de 72000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, ce qui n'est pas le spectre caractéristique attendu pour une cyanine. Sur les spectres des composés 7a[PF<sub>6</sub>], 7a[SbF<sub>6</sub>] et 7a[I], la transition située à plus faible énergie devient prépondérante (Figure 126). Il en résulte un décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'absorption ainsi qu'une augmentation du coefficient d'extinction molaire. Enfin, les composés 7a[TRISPHAT] et 7a[BL<sub>4</sub>] présentent le spectre classique des cyanines avec des longueurs d'onde d'absorption supérieures à 790 nm et des coefficients d'extinction molaire de 300000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> environ. Toutes les données d'absorption caractéristiques sont résumées dans le Tableau 12.

En changeant d'anion, il est donc possible de modifier fondamentalement les propriétés optiques de la paire d'ions formée avec une cyanine. Il semblerait que le paramètre qui influe sur les propriétés de la paire d'ions soit lié à la taille de l'anion : en effet, dans la série des halogènes, le brome est plus petit que l'iode. De même, les substituants portés par le phosphore dans le cas de TRISPHAT présentent plus d'encombrement stérique que dans le cas de PF<sub>6</sub>.

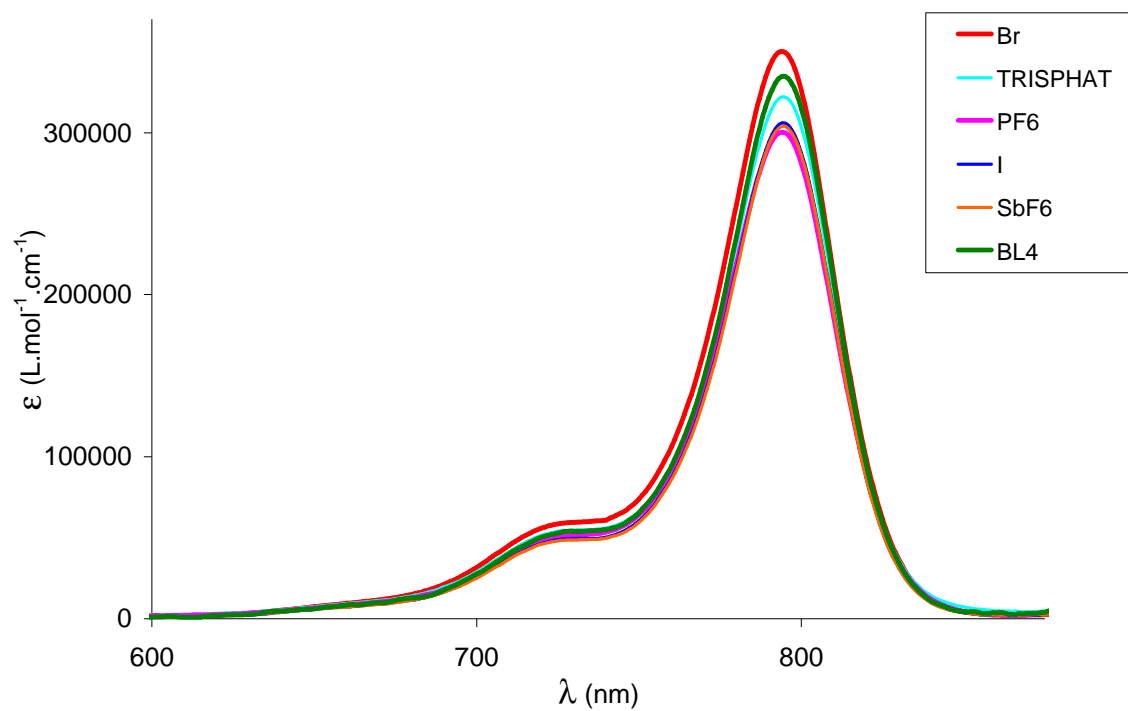


Figure 125 : spectres d'absorption des différentes paires d'ions dans le DCM

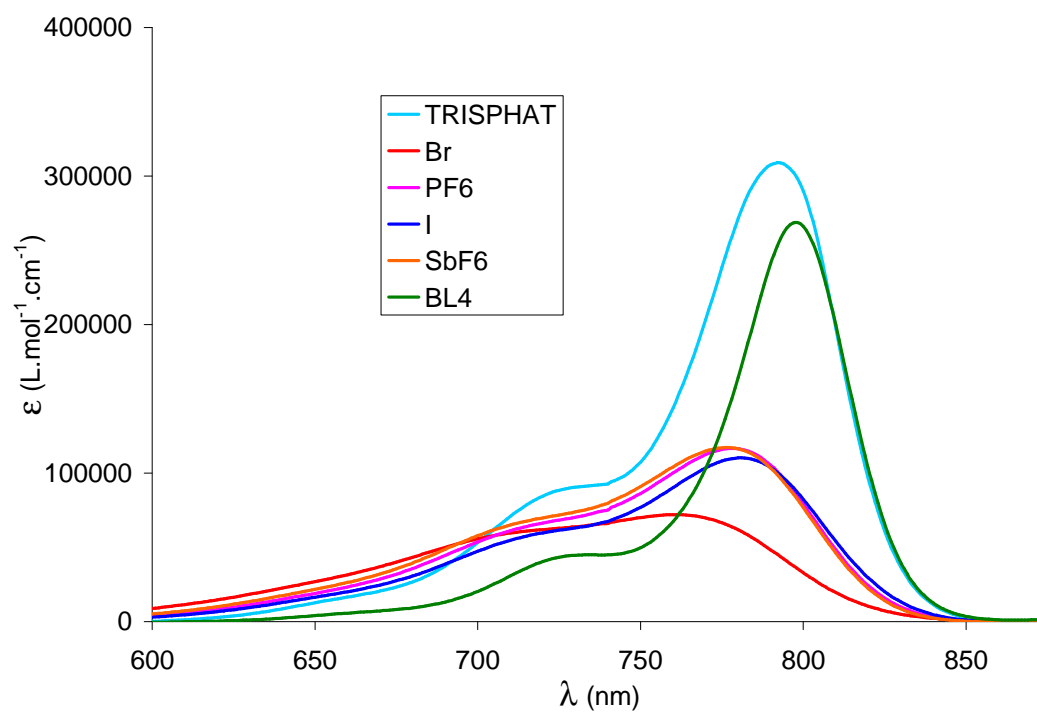


Figure 126 : spectres d'absorption des différentes paires d'ions dans le toluène

**Tableau 12 : données photophysiques dans le DCM et dans le toluène**

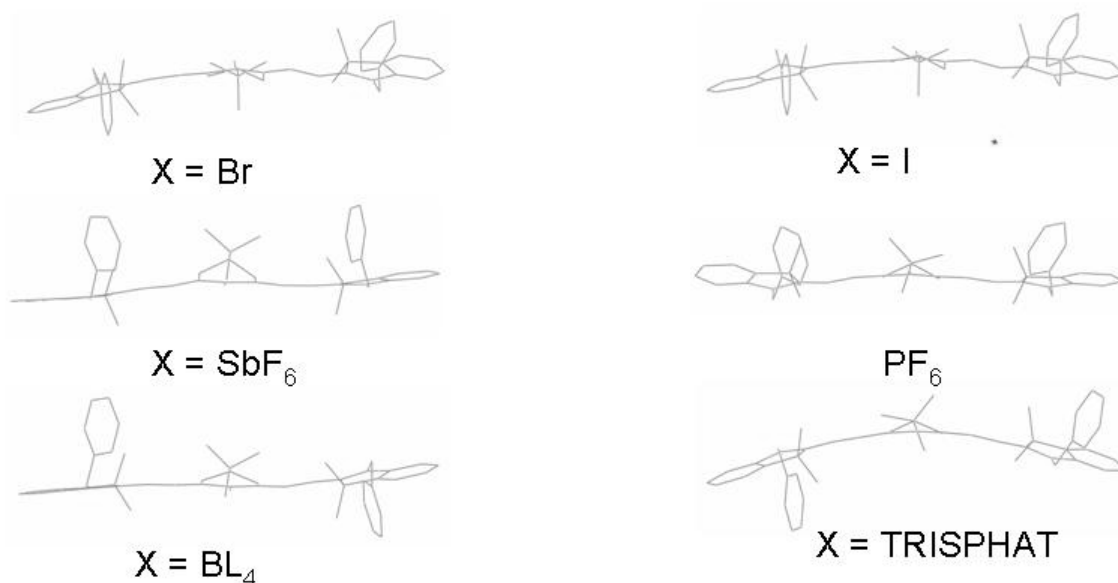
composé	DCM		Toluène	
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
7a[Br]	794	350000	761	72000
7a[PF <sub>6</sub> ]	794	300000	779	117000
7a[I]	794	305000	782	110000
7a[SbF <sub>6</sub> ]	794	305000	776	117000
7a[BL <sub>4</sub> ]	794	330000	799	268000
7a[TRISPHAT]	794	320000	792	310000

La nature de l'anion a donc une influence prépondérante sur les propriétés optiques des cyanines dans les solvants non-dissociants.

### 6.2.3 Influence de l'anion sur la structure

Chacun des six composés a été caractérisé par sa structure cristallographique.

La première influence du contre-ion a lieu au niveau de l'empilement cristallin. Par exemple, alors que 7a[Br] et 7a[I] sont isostructuraux, 7a[PF<sub>6</sub>] et 7a[SbF<sub>6</sub>] présentent des structures semblables formées de feuillets rectilignes dont la cohésion est assurée par de molécules de solvant et sont donc très différentes des structures formées avec les halogénures. Les structures formées avec les ions BL<sub>4</sub> et TRISPHAT sont également différentes des deux types de structures précédents. Ceci se répercute sur la structure moléculaire notamment au niveau de la courbure de la chaîne conjuguée ou de la position des chaînes benzyl pendantes, comme l'illustre la Figure 127.



**Figure 127 : structures moléculaires du cation dans les structures cristallographiques des différentes paires d'ions.**

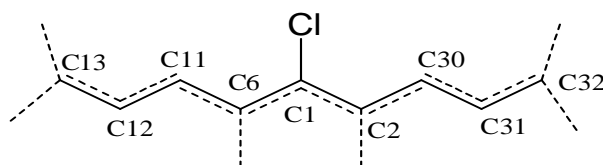
L'empilement cristallin conditionne la distance anion-cation. Cependant, les distances entre l'atome d'azote « iminium » et l'anion sont relativement semblables quelque soit la structure (par exemple,  $d_{\text{N1-Br}} = 4,7 \text{ \AA}$  dans le cas de  $7a[\text{Br}]$  et  $d_{\text{N1-P}} = 5,1 \text{ \AA}$  dans  $7a[\text{TRISPHAT}]$ ). En revanche, la nature de l'anion se ressent fortement au niveau des longueurs de liaison de la chaîne conjuguée, reportées dans le Tableau 13.

En effet, alors que pour  $7a[\text{Br}]$ , le composé présente un caractère dipolaire fort (l'alternance de liaison  $\Delta l$  est de  $0,057 \text{ \AA}$ ), la variation du contre-ion permet de modifier l'alternance des liaisons. L'alternance des liaisons  $\Delta l$  diminue lorsque **Br** est changé par **I** ( $\Delta l = 0,028 \text{ \AA}$ ), **SbF<sub>6</sub>** ( $\Delta l = 0,025 \text{ \AA}$ ), **PF<sub>6</sub>** ( $\Delta l = 0,018 \text{ \AA}$ ) ou **BL<sub>4</sub>** ( $\Delta l = 0,012 \text{ \AA}$ ) pour obtenir une structure à longueurs de liaison quasiment égales dans le cas de  $7a[\text{TRISPHAT}]$  ( $l = 1,393 \pm 0,01$ ). Dans ce cas, cette longueur est intermédiaire entre la longueur d'une simple et d'une double liaison carbone-carbone. Si l'on compare  $7a[\text{Br}]$  et  $7a[\text{I}]$ , qui sont isostructuraux, il apparaît que les ions iodures se situent à  $0,2 \text{ \AA}$  près à la même distance de l'azote que les bromures ; il semble donc que ce soit le pouvoir polarisant du brome (supérieur à celui de l'iode) qui permette d'induire la dissymétrie de la cyanine, et non la proximité de l'ion. En effet un anion plus « dur » permet d'influer plus sur la chaîne conjuguée qu'un anion « mou », en utilisant la théorie de Pearson.[185]

Dans le cas de **BL<sub>4</sub>** et du **TRISPHAT**, les anions sont plus encombrés et la charge est répartie sur les cycles aromatiques (ce phénomène est renforcé par la présence des halogènes sur les cycles benzéniques): la charge est plus diffuse, donc l'anion est plus « mou ». Il en résulte que la chaîne

conjuguée du cation est moins polarisée. La non-alternance des longueurs de liaisons caractéristique des cyanines est alors davantage respectée. En revanche, la « dureté » de l'anion permet de localiser la charge et donc former un dipôle.

**Tableau 13 : longueurs des liaisons de la chaîne conjuguée dans les différentes structures**



Liaison / <b>7a</b> [X]	Br	PF <sub>6</sub>	I	SbF <sub>6</sub>	BL <sub>4</sub>	TRISPHAT
C13-C12	1,412	1,381	1,394	1,409	1,393	1,391
C12-C11	1,360	1,375	1,394	1,370	1,364	1,391
C11-C6	1,405	1,395	1,400	1,406	1,403	1,390
C6-C1	1,371	1,380	1,395	1,384	1,395	1,402
C1-C2	1,423	1,410	1,438	1,423	1,399	1,407
C2-C30	1,359	1,387	1,372	1,395	1,392	1,386
C30-C31	1,424	1,397	1,408	1,396	1,387	1,398
C31-C32	1,348	1,368	1,367	1,385	1,383	1,375
l <sub>m</sub> <sup>a</sup>	1,387	1,387	1,3960	1,396	1,389	1,393
e <sup>b</sup>	0,031	0,013	0,022	0,017	0,012	0,010
l <sub>1</sub> <sup>c</sup>	1,416	1,396	1,410	1,408	1,395	xxx
l <sub>2</sub> <sup>d</sup>	1,359	1,378	1,382	1,383	1,383	xxx
Δl <sup>e</sup>	0,057	0,018	0,028	0,025	0,012	xxx

<sup>a</sup> longueur de liaison moyenne <sup>b</sup> écart-type des longueurs de liaison <sup>c</sup> longueur moyenne des simples liaisons <sup>d</sup> longueur moyenne des doubles liaisons <sup>e</sup> alternance des liaisons Δl = l<sub>1</sub>-l<sub>2</sub>.

L'étude des structures cristallographiques fait apparaître qu'une même cyanine peut exister avec la charge localisée ou délocalisée suivant la nature du contre-ion : dans un cas le composé est une polyméthine idéale, dans l'autre cas il s'agit d'un dipôle. Dans ce cadre, le type d'empilement cristallin joue un rôle mais il semble que le pouvoir polarisant de l'anion soit le facteur prépondérant.

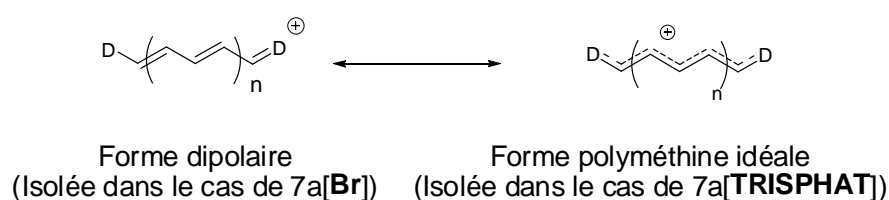
### 6.3 Discussion

A partir des résultats expérimentaux, il semble donc possible d'établir un lien entre la nature du contre-ion, l'alternance des liaisons et les propriétés optiques.

Afin d'obtenir des données sur le composé cationique **7a** en s'affranchissant de l'anion, la structure de **7a** a été optimisée en phase gaz via des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle

de la densité (DFT, B3LYP, 6-31G\*) par B. Le Guennic (ENS Lyon). Les données relatives à cette structure optimisée situent dans le Tableau 14. Comme attendu, cette simulation a permis d'obtenir une structure de type polyméthine idéale dans laquelle le composé est symétrique ( $\Delta l = 0$ ) et toutes les liaisons ont quasiment la même longueur ( $l_m = 1,402 \text{ \AA} \pm 0,006$ ). On retrouve bien une longueur de liaison intermédiaire entre la simple liaison et la double liaison carbone-carbone. La structure expérimentale qui se rapproche le plus de la structure optimisée est le composé **7a[TRISPHAT]**. En revanche, le composé **7a[Br]** se rapproche plus du dipôle **12a** qui possède également une alternance de liaisons marquée (Tableau 14).

A l'état solide, la nature du contre-ion permet donc de favoriser l'une ou l'autre des deux formes mésomères classiques des cyanines, la forme dipolaire et la forme polyméthine idéale.



**Figure 128 : représentation des deux formes limites d'une polyméthine**

**Tableau 14 : comparaison des longueurs de liaisons**

liaison/composé	<b>12a</b>	<b>7a[Br]</b>	<b>7a[TRISPHAT]</b>	<b>7a</b>
C13-C12	1,415	1,412	1,391	1,396
C12-C11	1,363	1,360	1,391	1,400
C11-C6	1,423	1,405	1,390	1,401
C6-C1	1,369	1,371	1,402	1,412
C1-C2	1,442	1,423	1,407	1,412
C2-C30	1,358	1,359	1,386	1,401
C30-C31	1,419	1,424	1,398	1,400
C31-C32	1,36	1,348	1,375	1,396
$l_m$	1,394	1,388	1,393	1,402
et	0,034	0,031	0,010	0,006
$l_1$	1,425	1,416	xxx	xxx
$l_2$	1,363	1,360	xxx	xxx
$\Delta l$	0,062	0,057	xxx	xxx

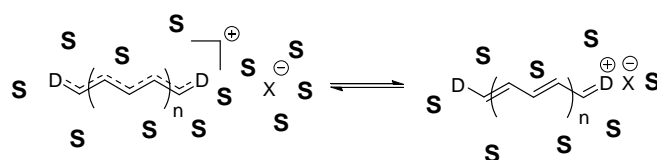
L'étude des propriétés optiques de ces composés apporte également des informations intéressantes. En effet, la forme polyméthine idéale est décrite comme responsable de l'absorption caractéristique des cyanines. Or, nous avons montré que la nature du contre-ion pouvait transformer la bande caractéristique des cyanines en une bande plus large et moins intense, plutôt semblable à celle d'un dipôle (Figure 126). Par exemple, le spectre d'absorption obtenu dans le



toluène pour 7a[Br] présente des similitudes avec celui du dipôle **12a** (voir paragraphe 4.2.4). A l'opposé, 7a[TRISPHAT] possède les mêmes caractéristiques dans le DCM et dans le toluène, celles de la polyméthine idéale. Il semble donc possible d'attribuer des propriétés optiques caractéristiques aux deux formes, dipolaire et polyméthine idéale. Entre ces deux composés « extrêmes », les autres composés présentent des spectres d'absorption dans le toluène intermédiaires où les deux transitions sont présentes en proportion variable (Figure 126). Le contre-ion est donc capable d'induire une perturbation de la chaîne conjuguée qui modifie les propriétés optiques. En cela, la nature du solvant joue également un rôle prépondérant. En effet, dans les solvants dissociants, tous les cations ont les mêmes propriétés optiques. On peut donc considérer que les propriétés optiques dans le DCM sont les propriétés de la polyméthine idéale. En revanche, dans les solvants non-dissociants comme le toluène, on ne peut plus considérer uniquement le cation : le cation et l'anion étant associés sous forme de paire d'ions, le pouvoir polarisant de l'anion devient un paramètre important ; des anions plutôt « durs » (cas de Br, et dans une moindre mesure I, PF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>) pourront induire une dissymétrie de charge alors que des anions « mous » (TRISPHAT, BL<sub>4</sub>) n'altéreront pas (ou peu) la chaîne conjuguée et le composé pourra conserver son caractère de cyanine, même dans le toluène.

Cependant, le fait que les composés avec les contre-ions I, PF<sub>6</sub> et SbF<sub>6</sub> possèdent des propriétés optiques présentant les caractéristiques des deux formes limites est un résultat important. En effet, il montre que les deux formes (dipôle et polyméthine idéale) sont présentes simultanément en solution. La proportion des deux formes est déterminée par la constante de dissociation de la paire d'ions et par les paramètres du solvant. Il s'agit donc de deux entités chimiques en équilibre et non deux formes mésomères. En cela, l'expérience réalisée avec un gradient de solvant montre le déplacement de l'équilibre de formation de la paire d'ions.

La nature du contre-ion permet donc de franchir la limite cyanine, qui est la limite à partir de laquelle un composé perd son comportement de polyméthine idéale. Le nombre de doubles liaisons, la nature des groupements terminaux et le solvant sont connus pour avoir de l'influence sur ce type de composé et permettre de franchir la limite cyanine.



**Figure 129 : équilibre entre une paire d'ions et la forme dissociée et son influence sur la nature de la polyméthine dans le cas d'un anion dur**

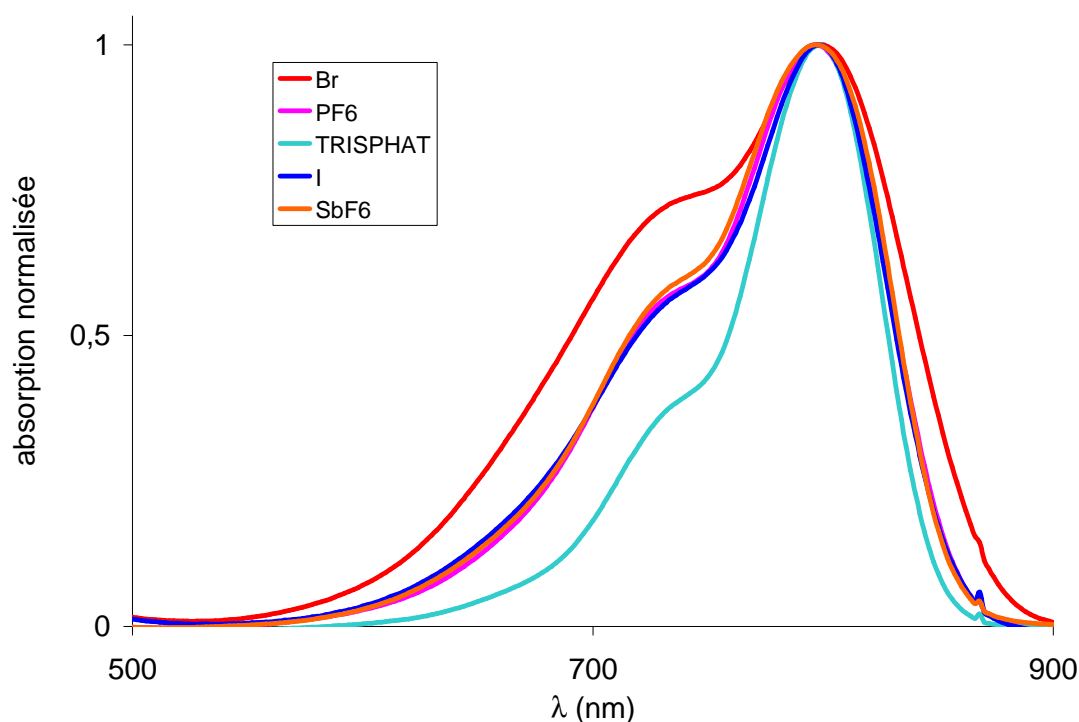
Cette description, qui prend en compte à la fois le solvant et le contre-ion, va dans le même sens que les théories qui décrivent « deux états fondamentaux » pour les polyméthines.[138] Cette notion de « deux états fondamentaux », qui est difficilement envisageable du point de vue du chimiste, est ici remplacée par deux entités chimiques en équilibre et dont les états fondamentaux respectifs sont séparés par une barrière d'activation qui dépend de la nature des ions et du solvant.

Pour une même heptaméthine, en jouant sur la nature de l'anion, il est possible d'atteindre la limite cyanine ou de la franchir.

## 6.4 Application aux matériaux

Ces observations peuvent se révéler importantes pour l'étude des propriétés des cyanines à l'état solide. En effet, les propriétés d'un composé moléculaire au sein d'un matériau sont souvent extrapolées à partir des données en solution. Cependant, comme l'ont remarqué Marder et coll. cette approximation peut s'avérer inexacte.[105]

En effet, des films de PMMA contenant 10% massique du composé 7a avec les différents contre-ions ont été réalisés par spin-coating, au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, en collaboration avec S. Parola. Les spectres d'absorption linéaire des films ont été obtenus (Figure 130). Pour chaque film, l'absorbance est normalisée. En effet, l'épaisseur des films n'a pas été contrôlée, donc aucune donnée quantitative ne peut être tirée des valeurs d'absorbance mesurée. Cependant, comme en solution, trois différents cas apparaissent. 7a[Br] possède un spectre d'absorption composé de deux bandes situées à 790 nm et 730 nm d'intensité quasiment similaire ( $A_{790} = 1$  et  $A_{730} = 0,72$ ). Le spectre d'absorption d'un film de 7a[Br] est à rapprocher du spectre d'absorption obtenu dans le toluène. Les films obtenues avec les cyanines possédant le TRISPHAT comme contre-ion ont un spectre où les deux bandes principales d'absorption ont des intensités relativement marquées ( $A_{730} = 0,36$ ) c'est-à-dire un spectre qui ressemble au spectre d'absorption classique des cyanines. Enfin, les autres composés possèdent un caractère intermédiaire entre ces deux cas (avec  $A_{730} \approx 0,55$ ). Il est possible de faire l'analogie entre les mesures à l'état solide et les mesures en solution dans le toluène. Dans les deux cas, le cation et l'anion ne peuvent être considérés comme indépendants. Les mesures d'absorption effectuées sur des films confirment donc que les propriétés optiques des cyanines à l'état solide dépendent du contre-ion utilisé.



**Figure 130 : spectres d'absorption de films de PMMA dopés avec le chromophore 7a[X]**

En conclusion, à travers l'étude de la structure et des propriétés optiques d'heptaméthines possédant différents contre-ions, il apparaît que la nature de l'anion permet de modifier les propriétés du cation qui peut, selon les conditions, posséder une forme polyméthine ou dipolaire. Cela peut donc fortement influencer les propriétés physiques de ce type de composés à l'état solide. Ces considérations peuvent donc s'avérer particulièrement importantes si des études de limitation optique à l'état solide sont envisagées.

# PARTIE III



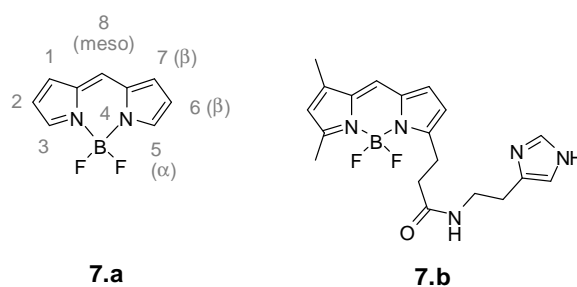
## **7 SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES NON-LINÉAIRES D'AZA - DIPYRROMETHENES DE BORE**

La deuxième partie de cette thèse concernait la synthèse et l'étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des cyanines. Comme il a été évoqué au cours de la première partie, la thématique de l'ADP aux fréquences des télécommunications s'est beaucoup développée pendant la durée de ces travaux avec l'utilisation de nombreuses classes de chromophores : les porphyrines, les squarines, les dithiolènes de nickel... Cependant, une famille de chromophores n'a pas été abordée à notre connaissance: les dipyrrométhènes de bore. Nous avons donc décidé de travailler sur la synthèse de ces composés afin d'étudier leurs propriétés ONL. La taille de cette partie, comparée à celle relative à l'étude des cyanines, ne reflète donc pas l'intérêt de ces chromophores pour l'ADP aux fréquences des télécommunications, mais uniquement le temps passé sur cette étude.

### **7.1 Présentation de la famille de molécules**

#### **7.1.1 Généralités**

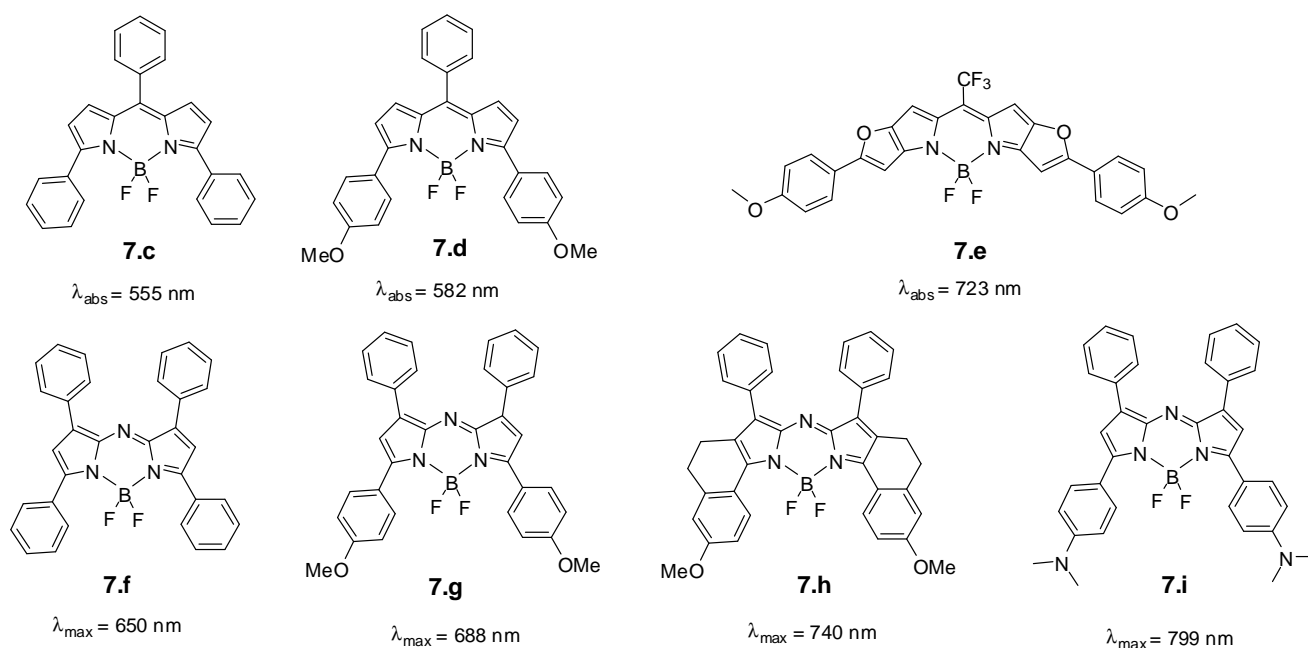
Les dipyrrométhènes de bore, synthétisés pour la première fois en 1968, sont des dérivés du 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (Figure 131).[187] Le nom « Bodipy », qui a été déposé par la société Invitrogen, est depuis devenu le nom générique de cette classe de molécules. Il s'agit donc du complexe entre une unité dipyrrométhène (deux pyrroles reliés par un pont méthine) et le difluorure de bore. Le produit formé est une monométhine rigidifiée, ce qui lui permet d'associer certaines propriétés des cyanines (absorption intense) avec en plus des rendements quantiques de fluorescence très élevés (souvent supérieurs à 80%).[93,94] Depuis quelques années, ces composés sont utilisés dans de très nombreuses applications grâce à leurs propriétés de fluorescence exceptionnelles: sondes fluorescentes pour la biologie, interrupteurs moléculaires, photosensibilisateurs pour la PDT ou les cellules solaires. [93,94]



**Figure 131 : structure générale d'un Bodipy et exemple de marqueur fluorescent commercial [188]**

La comparaison des structures moléculaires des Bodipy publiés fait apparaître qu'il existe trois principales méthodes pour déplacer l'absorption vers le proche IR : (i) l'allongement et la rigidification des chaînes conjuguées. La rigidification des chaînes conjuguées de **7.h** (Figure 132) permet un décalage vers le rouge de la longueur d'onde maximale d'absorption de 50 nm. (ii) Le renforcement du caractère électrodonneur du groupement terminal. L'introduction du méthoxy sur la structure **7.d** permet d'augmenter la longueur d'onde maximale d'absorption de 30 nm. (iii) L'insertion en position méso d'un atome d'azote pour former un « aza-Bodipy » (l'aza-Bodipy **7.f** possède une longueur d'onde d'absorption maximale décalée vers le rouge de 100 nm par rapport à **7.c**). Deux revues parues au cours de l'année 2007 résument l'ingénierie moléculaire effectuée sur les Bodipy.[93,94]

La stratégie combinaison de la stratégie « aza-Bodipy » et celle qui consiste à étendre le système  $\pi$ -conjugué nous a semblé la plus intéressante, dans la mesure où la structure de base **7.f** possède déjà une absorption proche de la zone visée. Les modifications de longueur de chaîne conjuguée et de rigidification nous permettront de faire varier plus facilement l'absorption dans le proche IR.

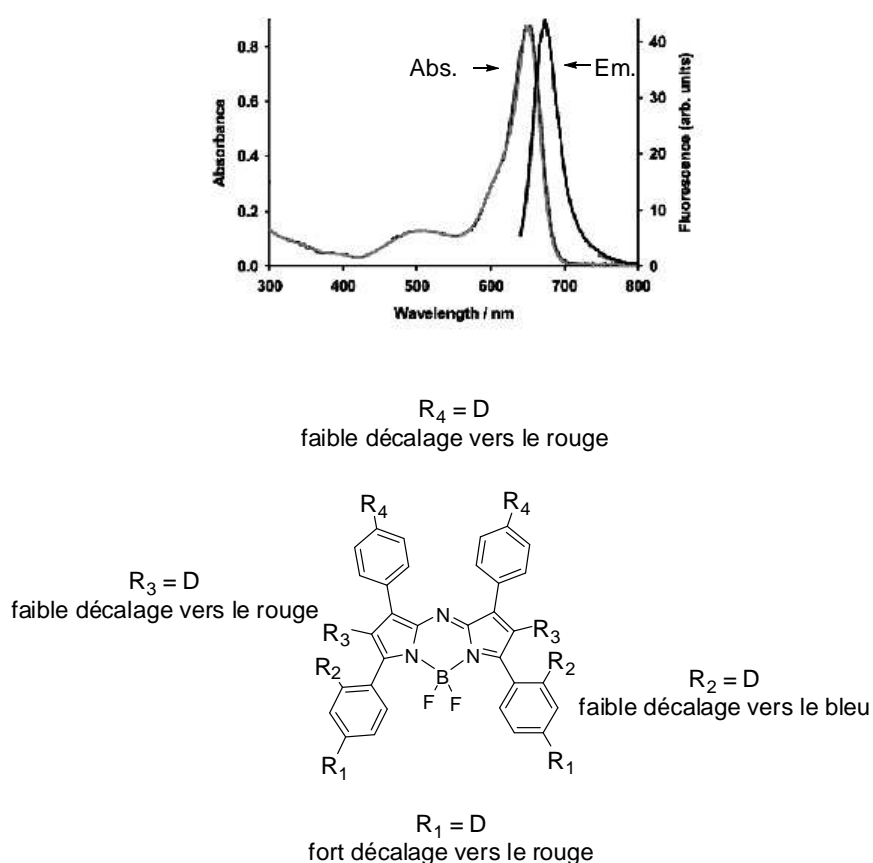


**Figure 132 : déplacement de la longueur d'onde d'absorption par modification de la structure d'un (aza-)Bodipy [93]**

### 7.1.2 Propriétés optiques linéaires et non-linéaires

Le spectre d'absorption d'un aza-Bodipy est similaire à celui d'un Bodipy classique, mais décalé vers le rouge : une absorption fine, intense ( $\epsilon = 100000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), insensible à la polarité du solvant, et une fluorescence modérée ( $\phi \approx 0,3$ ) avec un faible décalage de Stokes (Figure 133). Les aza-Bodipy possèdent donc des propriétés de fluorescence moins exceptionnelles que celles des Bodipy. Le déplacement bathochrome de l'absorption est dû à la présence des doublets non-liants de l'azote en position méso.[93] Ce déplacement est amplifié lorsque des substituants électrodonneurs D sont introduits. La stratégie la plus efficace en ce sens est la substitution de la position  $\alpha$  (Figure 133).





**Figure 133 : spectres caractéristiques et effet de la substitution sur l'absorption d'un aza-Bodipy**

Les propriétés ONL des Bodipy ont été très peu étudiées. Des études, publiées il y a une dizaine d'années, décrivent le phénomène d'ADP de Bodipy en solution et dopant un polymère, mais sans donner de grandeurs moléculaires pour quantifier le phénomène.[189-191] En 2004, Meltola et coll. ont décrit une section efficace de 20 GM pour une sonde de fluorescence excitée à deux photons à base de Bodipy (**7.j**, Figure 134).[192] Puis en 2006, Porrès et coll. ont synthétisé des chromophores branchés possédant une ou plusieurs unités Bodipy (**7.k**).[193] Ces composés possèdent des sections efficaces d'ADP comprises entre 50 et 100 GM dans le proche IR. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur des aza-Bodipy.

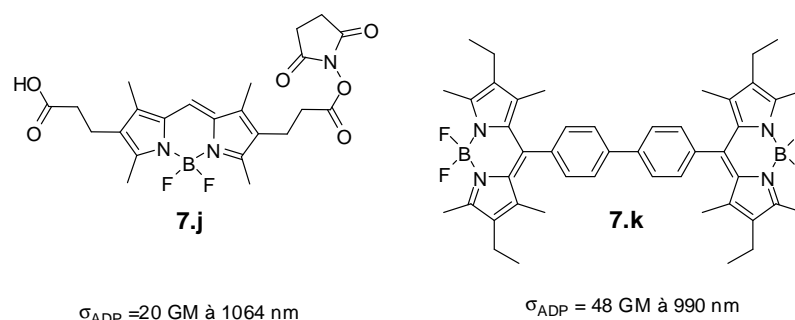


Figure 134 : Bodipy synthétisés pour des applications en ADP[192,193]

### 7.1.3 Synthèse : étude bibliographique

La principale voie de synthèse pour l'obtention des aza-Bodipy a été décrite par O'Shea et coll. (Figure 135).[194] L'étape clé est la formation du dipyrrométhène **7.l** par réaction avec un excès d'acétate d'ammonium. L'aza-Bodipy **7.m** est ensuite formé par réaction avec le trifluorure de bore en présence d'une amine tertiaire. Cette séquence permet de synthétiser efficacement en 5 étapes des aza-Bodipy avec un rendement moyen par étape de 75%. Des modifications sur les groupements aryles des composés de départ permettent de synthétiser des composés fonctionnalisés.[195-198] Une variante, également décrite par O'Shea, permet d'isoler le pyrrole intermédiaire **7.n** et ainsi de synthétiser des composés dissymétriques (**7.o**). Cette méthode offre une possibilité d'optimisation encore plus fine des propriétés des composés.[196]

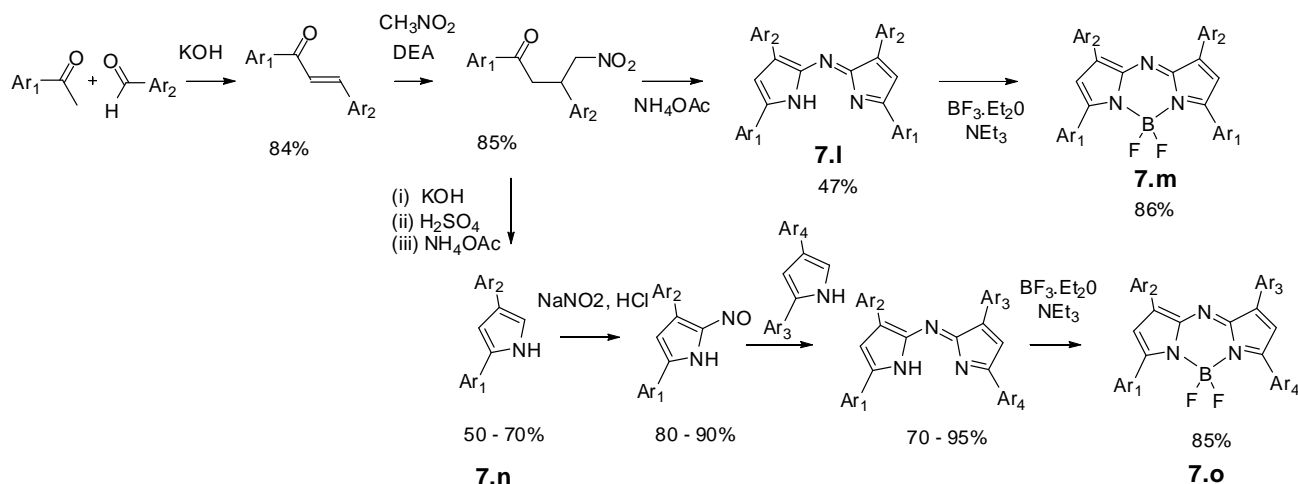


Figure 135 : synthèse d'aza-Bodipy symétriques et dissymétriques

Carreira et coll. ont également décrit la synthèse d'aza-Bodipy rigidifiés (molécules **7.h**, Figure 132).[199,200] Cependant, la séquence réactionnelle décrite implique une réaction avec du DCM chauffé à 200°C et ne semble pas réalisable au laboratoire.

La modification des substituants sur le bore (par des aryles, des alcynes ou des alcoolates) a été utilisée pour modifier les propriétés des Bodipy.[93] Cette méthode n'a pas encore été utilisée sur des aza-Bodipy.

Enfin, récemment, l'utilisation du dipyrrométhène comme ligand pour des métaux du groupe d a été décrite.[201,202] Cette stratégie peut s'avérer intéressante pour la synthèse de composé pour la limitation optique. En effet, l'insertion de métaux peut permettre d'optimiser les propriétés de réabsorption à l'état excité qui est un facteur important pour la limitation optique.

## 7.2 Synthèse

### 7.2.1 Stratégie de synthèse

Nous avons décidé de synthétiser des aza-Bodipy possédant des groupements donneurs en position  $\alpha$ . Pour cela, notre objectif est la préparation de l'aza-Bodipy bromo-substitué **B<sub>0</sub>** (Figure 136). A partir de **B<sub>0</sub>**, nous envisageons de coupler différents alcynes portant des groupements donneurs (alkoxyphényl, dialkylaniline, dialkylaminofluorényl...). Ces synthons sont à la base de nombreux produits synthétisés au sein du laboratoire. La variation des groupements donneurs permettra d'optimiser la longueur d'onde d'absorption maximale et de déterminer quel système est le plus adapté pour obtenir de grandes sections efficaces d'ADP.

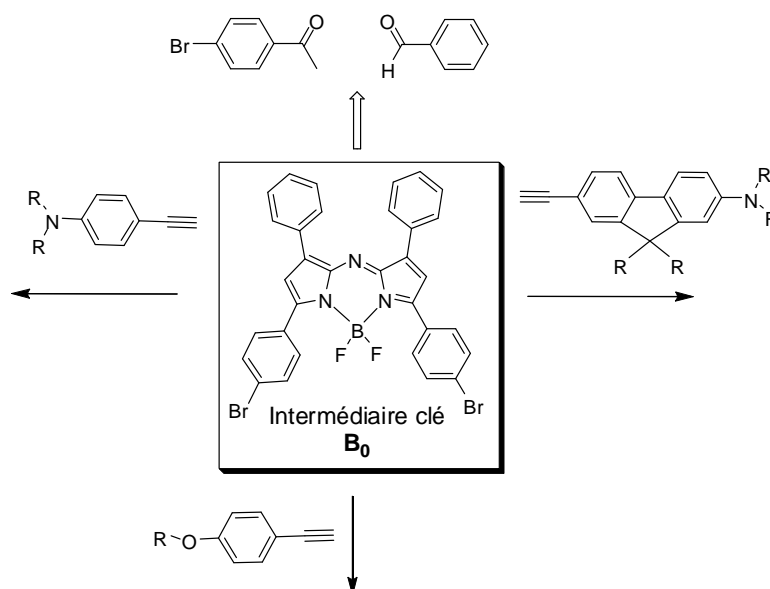
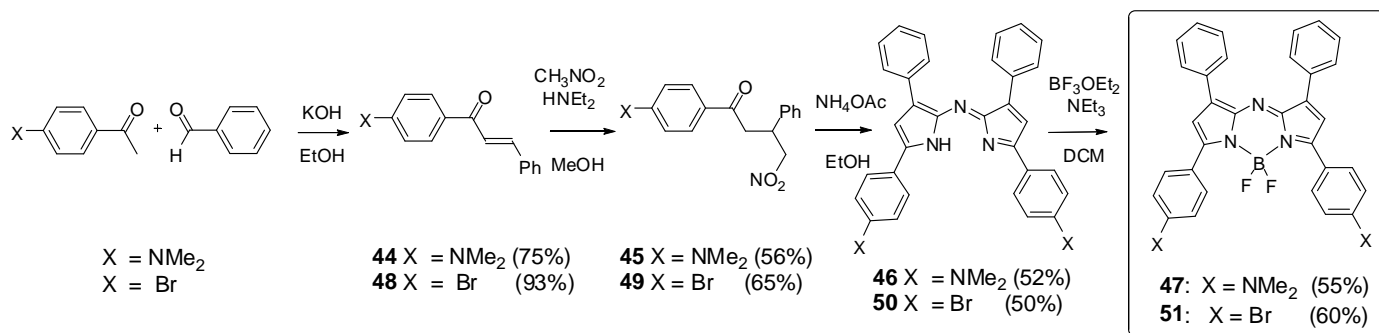


Figure 136 : intermédiaire clé pour la synthèse d'aza-Bodipy fonctionnalisés

### 7.2.2 Résultats expérimentaux

Afin de se familiariser avec la synthèse d'aza-Bodipy, nous avons décidé de reproduire une synthèse décrite dans la littérature. En effet le composé cible **47** (Figure 137) présente un maximum d'absorption linéaire situé à 790 nm et correspond donc à la gamme spectrale visée. **47**

a donc été synthétisé selon la séquence réactionnelle décrite Figure 137. La première étape consiste en la céto-lisation-crotonisation en présence de potasse entre une acétophénone para-substituée et le benzaldéhyde ( $r = 75\%$ ). Ensuite l'addition sur la double liaison par du nitrométhane est effectuée en présence de diéthylamine ( $r = 56\%$ ). L'étape clé pour la synthèse d'aza-Bodipy est la formation du dipyrrométhène. Cette réaction a été effectuée dans l'éthanol en présence de 40 eq. d'acétate d'ammonium. Le dipyrrométhène formé précipite dans le milieu réactionnel et est isolé après un simple lavage à l'éthanol ( $r = 50\%$ ). Ensuite, la complexation du trifluorure de bore est effectuée en présence de triéthylamine à température ambiante dans le DCM. L'aza-Bodipy **47** est isolée après chromatographie sur colonne de silice ( $r = 55\%$ ).



**Figure 137 : synthèse d'aza-Bodipy**

La séquence réactionnelle suivie pour la synthèse de l'aza-Bodipy **51** est similaire à celle utilisée pour **47**. L'aza-Bodipy bromo-fonctionnalisé **51** a été synthétisée à l'échelle du gramme avec un rendement moyen par étape de 67% (contre 60% pour **47**). Le composé a été caractérisé par diffraction des rayons X (Figure 138). Les trois cycles centraux sont parfaitement coplanaires. Les cycles aromatiques situés en position  $\alpha$  et  $\beta$  présentent quant à eux des angles de  $12^\circ$  et  $43^\circ$  par rapport au plan défini par l'unité dipyrrométhène. Les liaisons carbone-azote autour de l'azote central sont quasiment identiques (1.322 Å et 1.326 Å) ce qui montre que les deux branches de l'aza-Bodipy sont bien conjuguées. Cette structure est en accord avec les structures déjà publiées sur des composés similaires.[201,203,204]

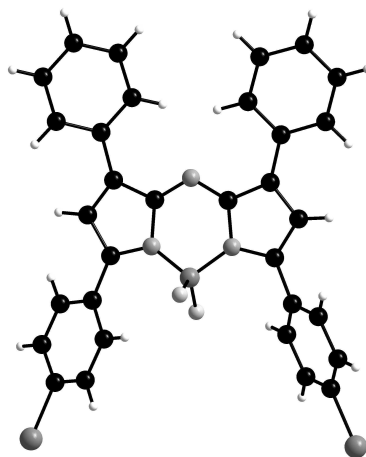


Figure 138 : structure cristallographique de **51**

A partir de **51**, le couplage de Sonogashira d'alcynes substitués par des groupements donneurs a été envisagé. Le couplage de Sonogashira avec l'éthynyl-4-hexyloxybenzene à différentes températures en présence de CuI et de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  n'a pas permis d'isoler de produit final. En revanche, la réaction une nuit à  $100^\circ\text{C}$  dans le DMF sans cuivre et en présence de palladium (0) a permis la synthèse du produit **52** qui possède la triple liaison mais dans lequel le difluorure de bore a disparu (Figure 139). Il semble donc que le chauffage d'un aza-Bodipy en milieu basique favorise la décomplexation du  $\text{BF}_2$ . Afin de synthétiser le produit souhaité, l'intermédiaire clé est l'aza-dipyrrométhène **50** et non l'aza-Bodipy **51**. En raison de la présence du site de complexation du dipyrrométhène, les couplages suivants ont été réalisés sans cuivre. La réaction des alcynes fonctionnalisés avec **50** pendant une nuit à  $40^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  catalytique dans un mélange THF- $\text{NEt}_3$  a conduit à la synthèse des dipyrrométhènes fonctionnalisés **52** ( $r = 41\%$ ) et **53** ( $r = 55\%$ ) (Figure 139). Ensuite la complexation du trifluorure de bore en présence de base de Hünig a permis la synthèse des composés **54** ( $r = 68\%$ ) et **55** ( $r = 55\%$ ).

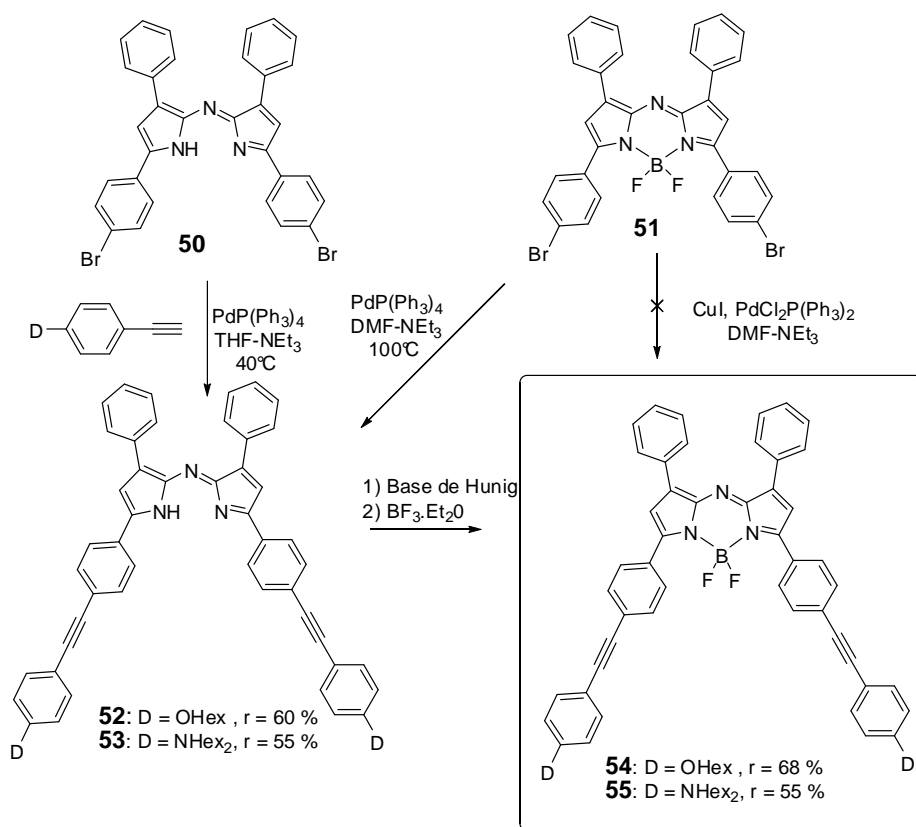


Figure 139 : schéma bilan sur les réactions de couplages carbone-carbone

La synthèse de trois nouveaux chromophores (**51**, **54**, **55**) et d'une molécule de référence (**47**), a donc été effectuée.

### 7.2.3 Propriétés optiques linéaires

Les caractéristiques photophysiques des chromophores synthétisés au cours de ce paragraphe sont résumées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : propriétés photophysiques dans le DCM

Composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm. <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
<b>47</b>	805	60000	840 <sup>a</sup>
<b>51</b>	658	83000	686
<b>54</b>	695	80000	735
<b>55</b>	745	57000	790 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> valeur tirée de la référence <sup>b</sup> valeur mesurée dans le cyclohexane

L'absorption des différents aza-Bodipy est caractérisée par plusieurs bandes dont la plus intense se situe dans le proche IR. L'allongement de la chaîne conjuguée et le renforcement du caractère donneur permet, comme attendu, de déplacer l'absorption vers le rouge : l'aza-Bodipy

bromosubstitué possède une longueur d'onde maximale d'absorption  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{51}) = 635$  nm alors que ses dérivés substitués par des alkoxys et des dialkylamines possèdent des longueurs d'onde d'absorption respectives  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{54}) = 686$  nm et  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{55}) = 740$  nm. Le décalage vers le rouge s'accompagne d'un élargissement de la bande d'absorption. En revanche, le cas de **47** est inattendu dans la mesure où il s'agit du composé possédant la plus grande longueur d'onde d'absorption alors qu'il ne possède pas de système  $\pi$ -conjugué étendu. L'émission semble suivre la même tendance que l'absorption  $\lambda_{\text{em}}(\mathbf{51}) = 686$  nm et  $\lambda_{\text{em}}(\mathbf{54}) = 735$  nm. Cependant, **55** n'est pas émissif dans le DCM. En revanche, une mesure de fluorescence effectuée dans le cyclohexane a permis d'obtenir une bande d'émission située à 790 nm. La diminution de l'intensité de fluorescence d'aza-Bodipy substitués par des amines non conjuguées dans les solvants polaires a déjà été observé : ce phénomène a été attribué à un transfert électronique photoinduit à l'état excité (« Photoinduced Electron Transfer », PET).[203,205] Cependant, dans notre cas, le groupement amino est conjugué au système  $\pi$ -étendu de la molécule et n'est donc pas « disponible » pour induire un PET. Une étude de solvatochromisme en émission semble nécessaire afin de comprendre la nature du phénomène impliqué.

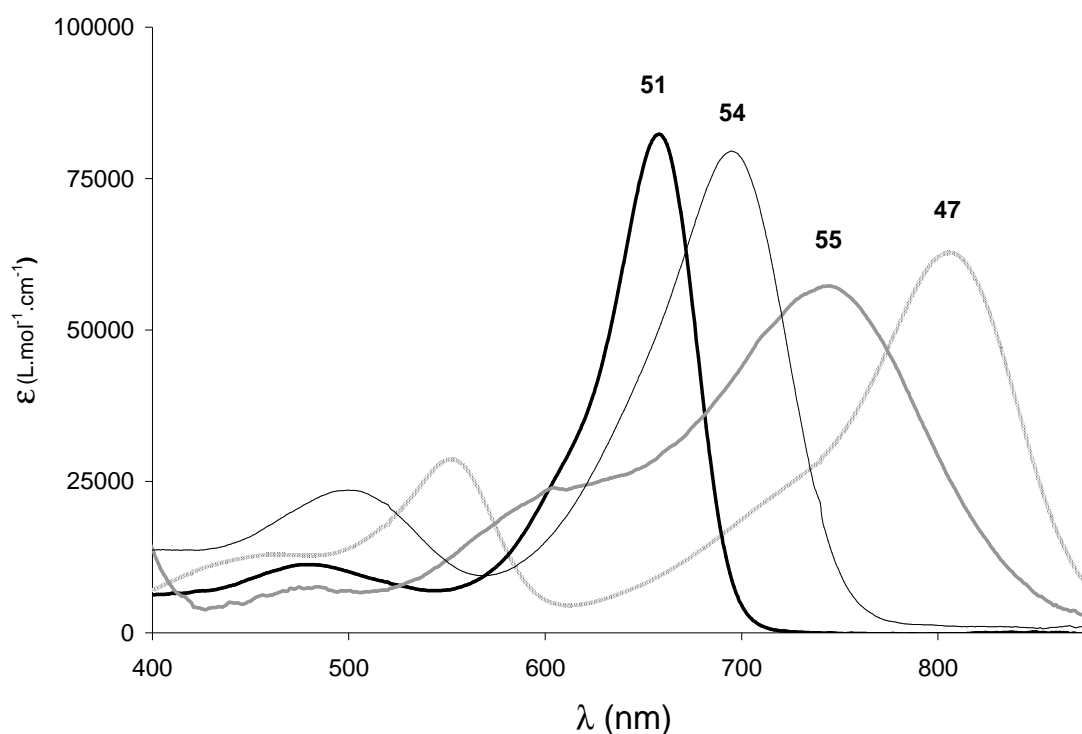
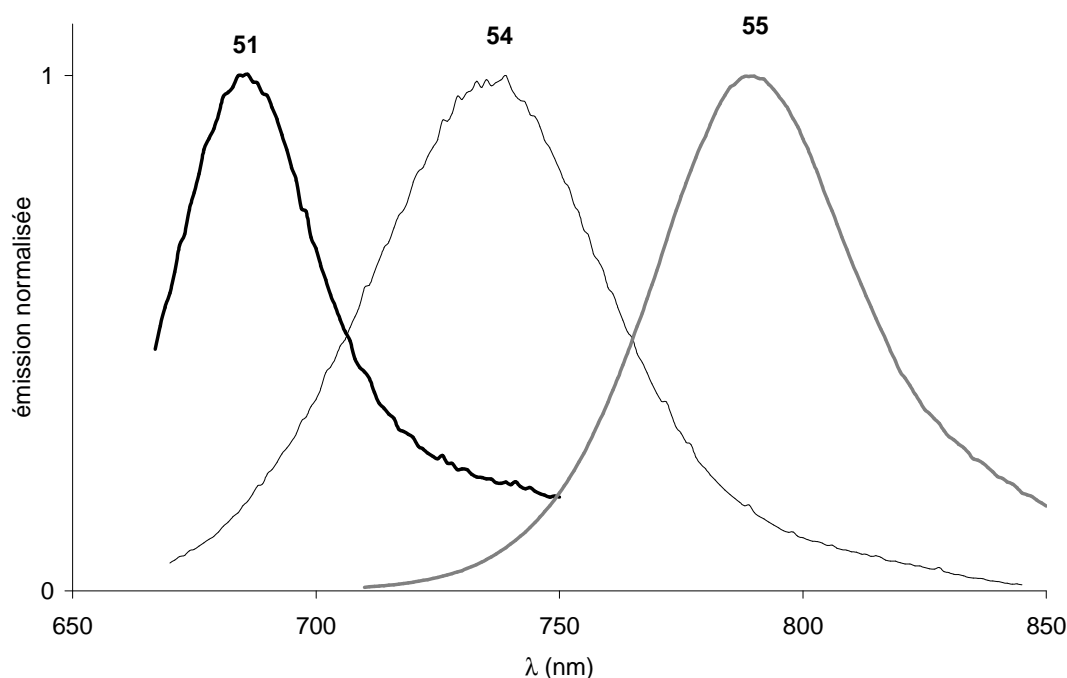


Figure 140 : spectres d'absorption dans le DCM de **47**, **51**, **54**, **55**

Figure 141 : spectres d'émission de **51**, **54**, **55**

### 7.3 Propriétés optiques non-linéaires

Comme dans le cas des cyanines, des mesures d'ADP ont été effectuées par K. Kamada sur les chromophores synthétisés. Pour les composés efficaces en ADP et suffisamment solubles, les mesures de transmission non-linéaire ont été réalisées.

#### 7.3.1 Mesure d'absorption à deux photons

Les mesures d'ADP par Z-scan en régime fs ont été également effectuées. Comme au cours du Chapitre 5, les valeurs de sections efficaces d'ADP sont à considérer avec une incertitude de 30% au maximum. L'aza-Bodipy non substituée **51** ne possède pas de propriétés d'ADP dans la gamme 1300-1600 nm (Figure 142). En revanche, les composés substitués par des groupements donneurs présentent des bandes d'ADP à ces longueurs d'ondes. Alors que l'ADP de **54** reste relativement faible ( $\sigma_{\text{ADP}} = 80 \text{ GM}$ ), le composé **55** possède une intense bande d'ADP autour de 1200 nm ( $\sigma_{\text{ADP}} = 1070 \text{ GM}$ ) et un épaulement situé à plus faible énergie ( $\sigma_{\text{ADP}} = 400 \text{ GM}$  à 1500 nm) (Figure 142). L'énergie de cet épaulement coïncide avec celle de l'état atteint par absorption d'un photon (Figure 143). Cependant, afin de tirer de réelles conclusions sur la nature des transitions, il serait intéressant de pouvoir mesurer l'ADP de **55** sur une plus large gamme de longueur d'onde afin d'obtenir la totalité du spectre. Enfin, le composé **47**, qui possède des



groupements donneurs (diméthylamino) mais pas de système conjugué étendu, possède une bande d'ADP de faible intensité située à 1550 nm ( $\sigma_{\text{ADP}} = 165 \text{ GM}$ ).

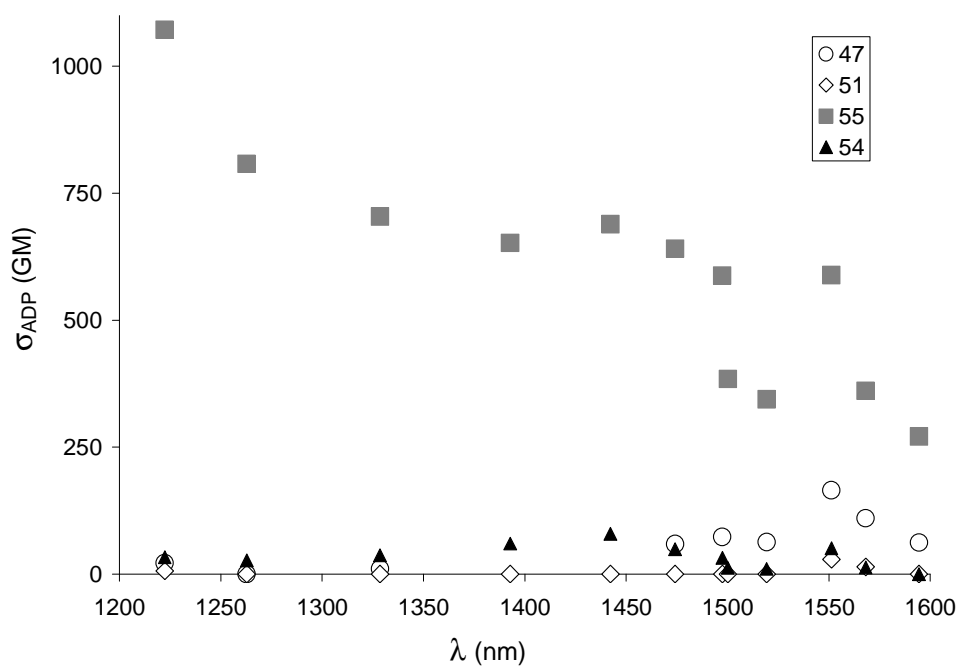
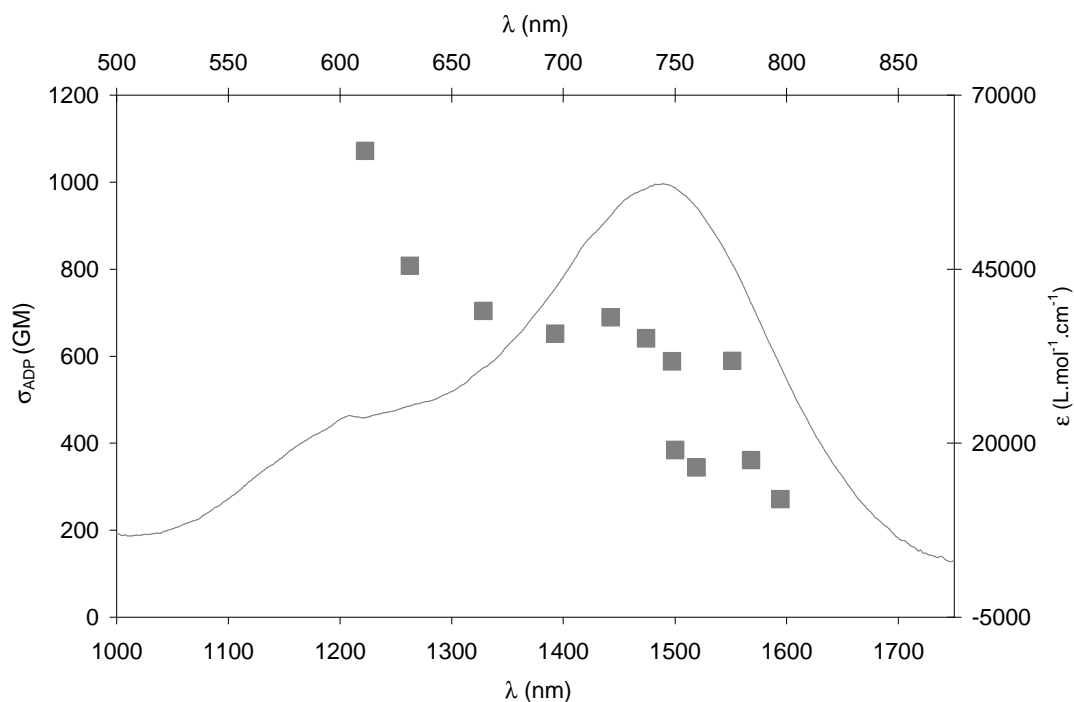


Figure 142 : spectres d'ADP dans le DCM des composés 47, 51, 54, 55



**Figure 143 : comparaison du spectre d'ADP (abscisse du bas) et d'absorption linéaire (abscisse du haut) pour le composé 55 dans le DCM**

**Tableau 16 : données spectrales issues des mesures d'ADP**

Composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ADP}}$ (nm)	$\sigma_{\text{ADP}}$ (GM)
<b>47</b>	790	1550	165
<b>51</b>	658	-	-
<b>54</b>	695	1440	80
<b>55</b>	745	1220	1070

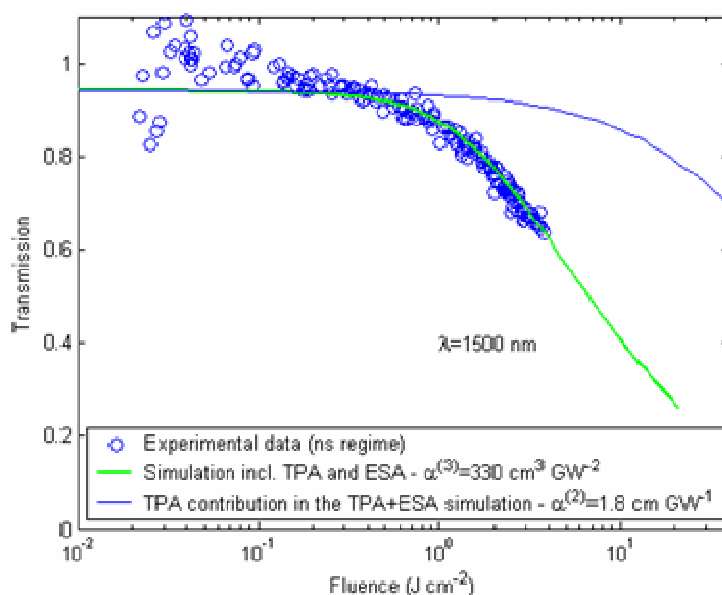
Le composé **55** est donc la molécule qui possède les propriétés d'ADP les plus intéressantes. La valeur de 1070 GM est la plus grande section efficace d'ADP obtenue au cours de cette thèse. Ces résultats valident l'approche qui consistait à étendre le système conjugué et à introduire des groupements donneurs sur l'aza-Bodipy afin d'obtenir des propriétés d'ADP intéressantes.

Les propriétés d'ADP de **55**, ainsi que sa bonne solubilité dans le DCM permettent d'envisager des mesures de transmission non-linéaire sur ce composé.

### 7.3.2 Limitation Optique

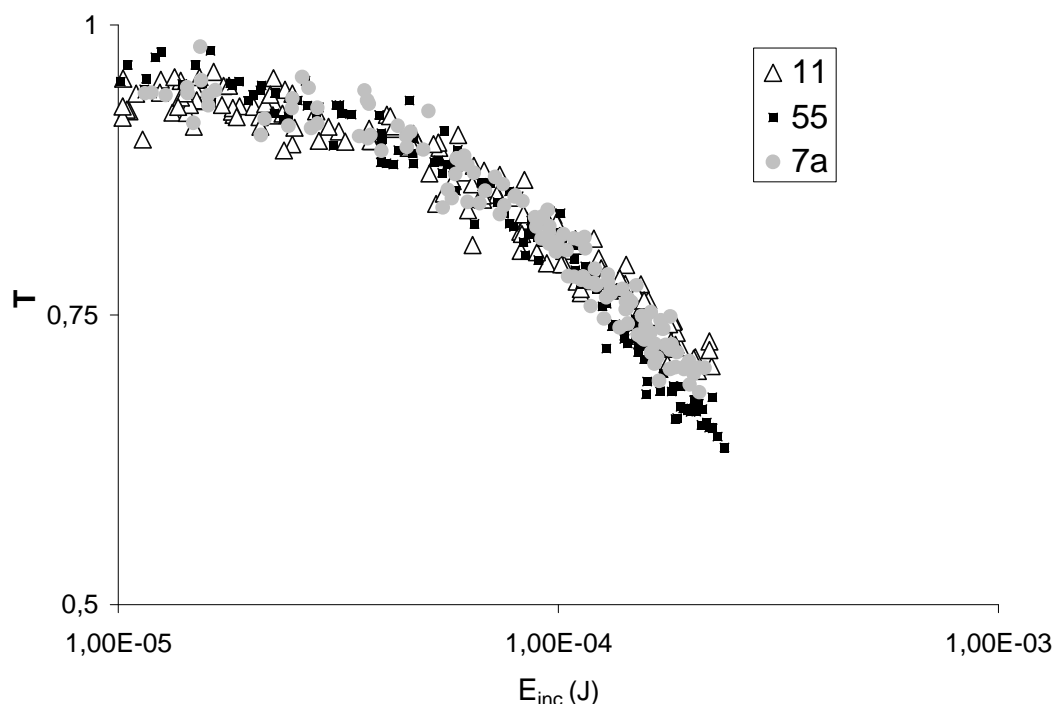
Des mesures de transmission non-linéaire en régime ns dans le DCM ont été effectuées sur le composé **55**, selon le même procédé expérimental qu'au chapitre 5. Un phénomène de limitation

optique a été observé entre 1350 et 1600 nm. La courbe de transmission non-linéaire obtenue à 1500 nm est représentée Figure 144. L'atténuation obtenue (40 % environ à 1500 nm pour une fluence de  $2 \text{ J.cm}^{-2}$ ) est limitée par la puissance du laser incident et non par l'efficacité du produit. Comme dans le cas des cyanines, le phénomène de LO a été interprété sur la base d'un modèle d'absorption de trois photons. Sur la Figure 144, la courbe bleue représente la transmission non-linéaire simulée dans le cas d'un processus d'ADP pur (calculée à partir de la section efficace d'ADP mesurée en régime fs) et la courbe verte représente la courbe prenant en compte le phénomène de réabsorption depuis l'état excité. Ceci indique que dans notre cas, le phénomène d'ADP est suivi de réabsorption à l'état excité.



**Figure 144 : courbe de transmission non-linéaire à 1500 nm pour le composé 55**

Le coefficient d'absorption à trois photons  $\alpha_3$  a été calculé pour chaque longueur d'onde. La valeur maximale obtenue est  $620 \text{ cm}^3.\text{GW}^{-1}$  à 1350 nm. A 1500 nm, le coefficient d'ATP est de  $330 \text{ cm}^3.\text{GW}^{-1}$ . Si l'on compare ces valeurs avec celles obtenues pour les cyanines, **55** possède une efficacité maximale du même ordre de grandeur que **7a** ( $\text{DD}^+$ ) ( $\alpha_3 = 430 \text{ cm}^3.\text{GW}^{-1}$  à 1470 nm) et donc inférieure à celle de **11** ( $\text{AA}^-$ ) ( $\alpha_3 = 1800 \text{ cm}^3.\text{GW}^{-1}$  à 1650 nm). Or, c'est **55** qui possède la plus forte ADP. Il semble donc que le phénomène d'AEE soit moins efficace dans le cas de l'aza-Bodipy **55**. En revanche, si l'on regarde uniquement la longueur d'onde 1500 nm, les trois composés possèdent la même efficacité compte tenu de l'erreur sur la détermination de  $\alpha_3$ , comme le montre la Figure 145. Les données comparatives des différentes molécules sont résumées dans le Tableau 17.



**Figure 145 : comparaison des courbes de transmission non-linéaire obtenues pour des solutions des composés 11, 55 et 7a à 1500 nm.**

**Tableau 17 : propriétés ONL de 55 et des cyanines les plus efficaces.**

Composé	$\lambda_{ADP}$ (nm)	$\sigma_{ADP}$ (GM)	$\sigma_{ADP}^{1500}$ (GM)	$\lambda^{LO\ a}$ (nm)	$\alpha_3^{max}$ (cm <sup>3</sup> .GW <sup>-2</sup> )	$\alpha_3^{1500\ b}$ (cm <sup>3</sup> .GW <sup>-2</sup> )	$\alpha_3^{1500* \ c}$ (cm <sup>3</sup> .GW <sup>-2</sup> )
<b>55</b>	1220	1070	400	1350	620	330	330
<b>7a</b>	1440	516	300	1470	430	310	280
<b>11</b>	1592	890	350	1650	1800	300	300

<sup>a</sup> longueur d'onde maximale d'ATP déduite des expériences de LO <sup>b</sup> valeur du coefficient d'ATP à 1500 nm <sup>c</sup> valeur du coefficient d'ATP à 1500 nm rapporté à une concentration de 0.1 mol.L<sup>-1</sup>

Les aza-Bodipy sont donc des composés prometteurs pour la limitation optique aux fréquences des télécommunications. En effet, cette étude préliminaire effectuée sur quatre chromophores a permis d'obtenir des résultats quasiment similaires à ceux obtenus avec les heptaméthines, bien que l'ADP des aza-Bodipy ne soit pas maximale autour de 1500 nm. Or, les possibilités d'ingénierie moléculaire sur ces composés semblent plus nombreuses que pour les cyanines : rigidification des chaînes latérales, substitution par des groupements donneurs en position  $\beta$ ,

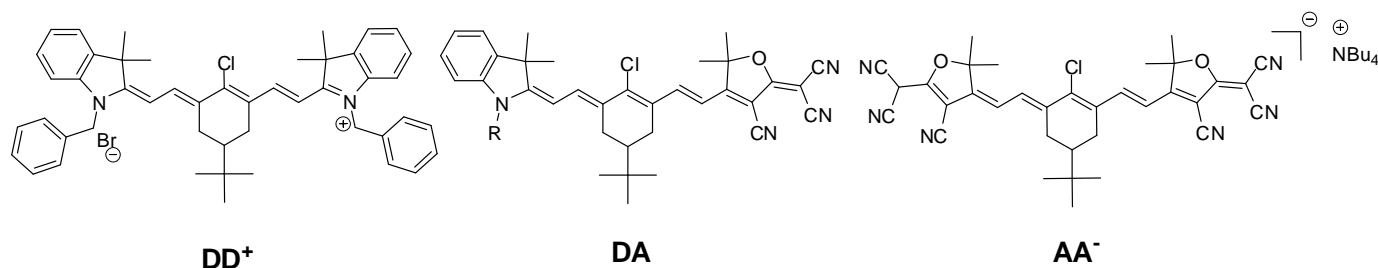
utilisation de métaux... Il semble donc que le véritable potentiel de ces composés pour l'ONL aux fréquences des télécommunications reste à découvrir.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail de thèse était la synthèse et l'étude des propriétés ONL de chromophores organiques en vue d'applications en limitation optique aux fréquences des télécommunications.

Dans ce but, deux familles de molécules ont été étudiées : les polyméthines cyanines et les dipyrrométhènes de bore.

Les travaux effectués sur les cyanines ont permis la synthèse de trois chloro-heptaméthines : une cyanine cationique (**DD**<sup>+</sup>), une cyanine anionique (**AA**<sup>-</sup>) et une cyanine neutre (**DA**). Ces chromophores possèdent une intense absorption dans le proche IR et sont synthétisables en peu d'étapes en quantité de l'ordre du gramme. L'absorption de ces composés peut être modulée en fonction de la nature de l'atome situé en position centrale. Enfin, des fonctionnalisations ont pu être effectuées sur ces chromophores en vue d'une éventuelle mise en forme. Au total, une famille de vingt-trois chromophores a été synthétisée.



**Figure 146 : chloro-heptaméthines synthétisées**

Une étude des propriétés ONL a été réalisée sur cette famille de composés. Tout d'abord, les expériences de DHL et d'EFISH ont fait apparaître que les composés dérivés de **DA** possèdent un potentiel énorme pour des applications en électro-optique. En effet, des valeurs de  $\mu\beta$  supérieures à  $30000 \cdot 10^{-48}$  esu ont été obtenues, ce qui place ces chromophores parmi les plus efficaces en solution. Des études sont actuellement en cours pour déterminer le potentiel à l'état solide de ces chromophores. Les propriétés d'ADP ont également été étudiées. Des valeurs de  $\sigma_{ADP}$  comprises entre 500 GM et 800 GM ont été obtenues pour les composés les plus efficaces. Ces valeurs sont intéressantes même si elles sont loin des valeurs obtenues pour certaines poly-porphyrines ( $\sigma_{ADP} > 100000$  GM). Cependant, la bonne solubilité de ces chromophores a permis d'effectuer des expériences de transmission non-linéaire en régime ns. La plupart des composés présente un

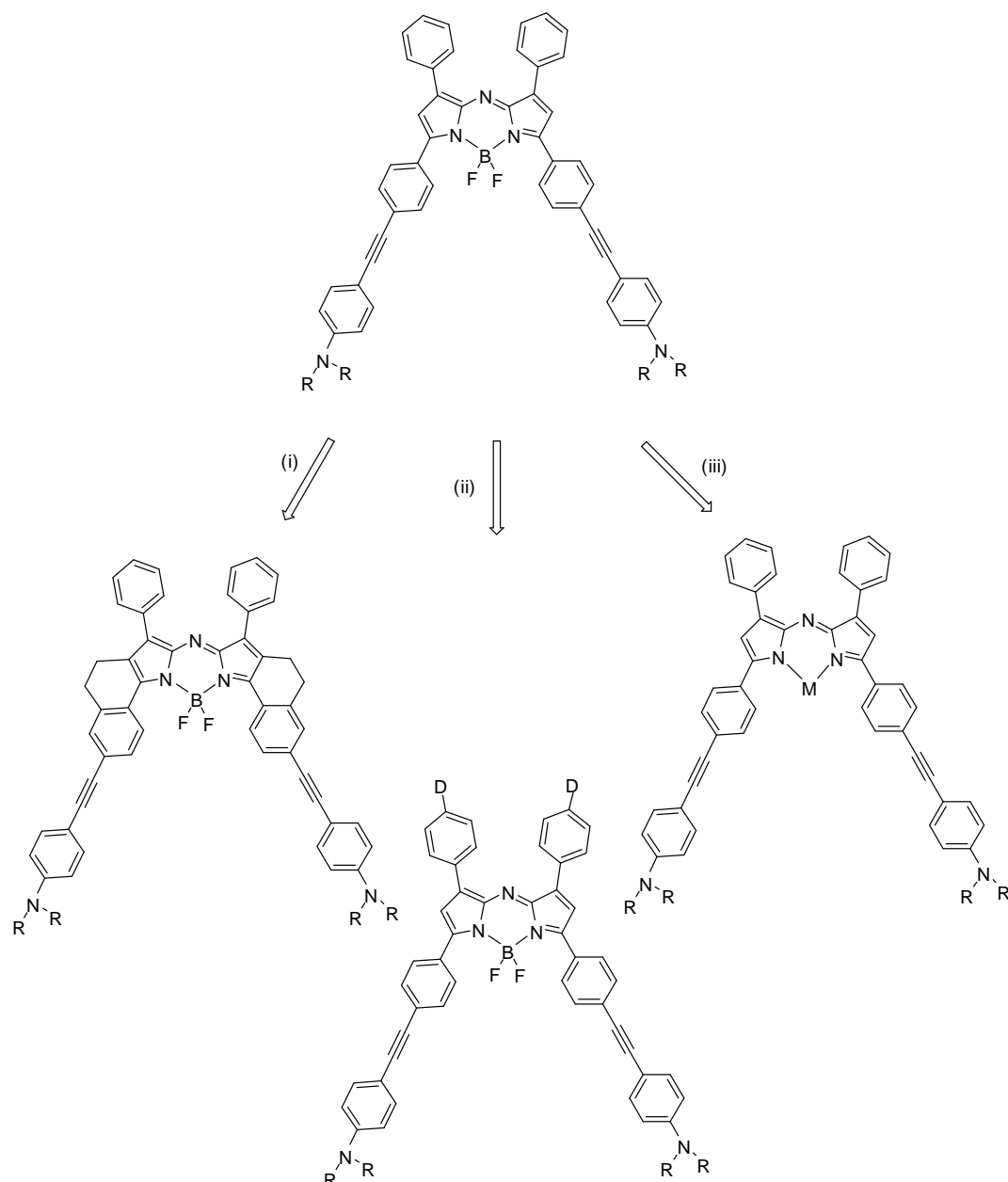
comportement caractéristique de limiteur optique. Ce phénomène a été interprété sur la base d'un modèle d'absorption de trois photons : l'ADP est suivie d'AEE. Des valeurs de  $\alpha_3$  de l'ordre de plusieurs centaines de  $\text{cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$  ont été obtenues. A notre connaissance, aucune étude de ce type n'avait été réalisée, donc il n'existe pas encore de données pour comparer l'efficacité de nos chromophores pour cette application.

Afin d'élargir notre gamme de composés, quatre aza-dipyrrrométhènes de bore (aza-Bodipy) ont été synthétisés. Cette étude préliminaire a permis d'obtenir un chromophore qui possède des propriétés d'ADP et de LO similaires à celles des cyanines les plus efficaces à 1500 nm. Ces résultats sont particulièrement intéressants dans la mesure où l'ADP de l'aza-Bodipy n'est optimale qu'autour de 1200 nm.

Ces résultats ouvrent deux types de perspectives :

- L'étude réalisée sur les cyanines a montré que ces composés possédaient des propriétés d'ADP aux fréquences des télécommunications intéressantes. Cependant, l'ensemble de nos travaux ainsi que les études publiées sur des composés similaires semblent indiquer que l'obtention de sections efficaces d'ADP supérieures à 1000 GM est difficilement envisageable. Sur ces composés, la poursuite des travaux sur la mise en forme pourraient permettre d'obtenir à l'état solide (en matrice polymère ou sol-gel) des performances similaires à celle obtenues en solution. Cette perspective est également vraie pour le composé **DA**, dont l'optimisation du coefficient  $r_{33}$  passera probablement par la fonctionnalisation et l'encombrement stérique du chromophore. Pour ces deux applications, la facilité de synthèse des différents chromophores est incontestablement un atout.

- En ce qui concerne les aza-Bodipy, les perspectives sont différentes. En effet, notre étude préliminaire a montré qu'un chromophore dont l'ADP n'est pas optimisée autour de 1500 nm possède des propriétés de LO quasiment similaires à celles des cyanines à cette longueur d'onde. Des travaux d'optimisation de l'ADP pourraient permettre d'obtenir des valeurs supérieures à 1000 GM centrées sur 1500 nm et ainsi améliorer les propriétés de LO en solution. Pour cela, plusieurs stratégies sont envisageables (Figure 147) : (i) la rigidification des branches  $\pi$ -conjuguées, (ii) la substitution en position  $\beta$  par des groupements donneurs, (iii) l'utilisation de métaux (M) pour l'optimisation éventuelle des propriétés d'AEE.



**Figure 147 : stratégies envisageables pour l’optimisation des propriétés ONL moléculaires des aza-Bodipy**

Les deux familles de chromophores étudiées possèdent des avantages différents et ouvrent donc des perspectives différentes : les cyanines semblent plus adaptées à l’étude des propriétés de LO et d’activité électro-optique à l’état solide alors que les aza-Bodipy semblent plus adaptés à un travail d’ingénierie moléculaire pour l’optimisation de l’ADP et de l’AEE en solution.





## REFERENCES

- [1] Goppert-Mayer, M. *Annalen der Physik* **1931**, 9, 273-294.
- [2] He, G. S.; Tan, L. S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1245-1330.
- [3] Marder, S. R. *Chem. Commun.* **2006**, 131, 131-134.
- [4] Andraud, C.; Brotin, T.; Garcia, C.; Pelle, F.; Goldner, P.; Bigot, B.; Collet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2094-2102.
- [5] Anémian, R.; Morel, Y.; Baldeck, P. L.; Paci, B.; Kretsch, K.; Nunzi, J.-M.; Andraud, C. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2157-2163.
- [6] Barsu, C.; Fortrie, R.; Nowika, K.; Baldeck, P. L.; Vial, J.-C.; Barsella, A.; Fort, A.; Hissler, M.; Bretonniere, Y.; Maury, O.; Andraud, C. *Chem. Commun.* **2006**, 4744-4746.
- [7] Picot, A.; D'Aleo, A.; Baldeck, P. L.; Grichine, A.; Duperray, A.; Andraud, C.; Maury, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1532-1533.
- [8] Anemian, R.; Mulatier, J.-C.; Andraud, C.; Stephan, O.; Vial, J.-C. *Chem. Commun.* **2002**, 15, 1608-1609.
- [9] Ghorroghchian, P. P.; Frail, P. R.; Susumu, K.; Blessington, D.; Brannan, A.; Bates, F. S.; Chance, B.; Hammer, D. A.; Therien, M. J. *Proc. Nat. Ac. Sci.* **2005**, 102, 2922-2927.
- [10] Frangioni, J. V. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, 7, 626-634.
- [11] Nalwa, H. S.; Miyata, S. *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*; CRC press, 1996.
- [12] Günter, P. *Nonlinear optical effects and materials*; Optical science, 2000.
- [13] Kuzyk, M. G.; Dirk, C. W. *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials*; Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [14] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.
- [15] Nicoud, J.-F. *Actualite Chimique* **2004**, 15-28.
- [16] Hellwarth, R.; Christensen, P. *Opt. Commun.* **1974**, 12, 318-322.
- [17] Terhune, R. W.; Maker, P. D.; Savage, C. M. *Phys. Rev. Letters* **1965**, 14, 681.
- [18] Clays, K.; Persoons, A. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980-2983.
- [19] Brasselet, S.; Zyss, J. *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, 15, 257-288.
- [20] Boeglin, A.; Fort, A.; Mager, L.; Combellas, C.; Thiebault, A.; Rodriguez, V. *Chem. Phys.* **2002**, 282, 353-360.
- [21] Kaiser, W.; Garrett, C. G. B. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 229-231.
- [22] He, G. S.; Bhawalkar, J. D.; Prasad, P. N.; Reinhardt, B. A. *Opt. Lett.* **1995**, 20, 1524-1526.
- [23] Bhawalkar, J. D.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 59, 1041-1070.
- [24] Bhawalkar, J. D.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Opt. Commun.* **1995**, 119, 587-590.
- [25] Marder, S. R.; Kippelen, B.; Jen, A. K. Y.; Peyghambarian *Nature* **1997**, 388, 845-851.
- [26] Meier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2482-2506.
- [27] Meyers, F.; Marder, S. R.; Pierce, B. M.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10703-10714.
- [28] Ledoux, I.; Zyss, J.; Siegel, J. S.; Brienne, J.; Lehn, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 172, 440-444.
- [29] Sénéchal, K.; Maury, O.; Le Bozec, H.; Ledoux, I.; Zyss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4560-4561.
- [30] Verbiest, T.; Houbrechts, S.; Kauranen, M.; Clays, K.; Persoons, A. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2175-2189.
- [31] Powell, C. E.; Humphrey, M. G. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 725-756.
- [32] Clays, K.; Coe, B. J. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 642-648.

- [33] LeCours, S. M.; Guan, H. W.; DiMagno, S. G.; Wang, C. H.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1497-1503.
- [34] Shi, Y.; Zhang, C.; Zhang, H.; Bechtel, J. H.; Dalton, L. R.; Robinson, B. H.; Steier, W. H. *Science* **2000**, *288*, 119-122.
- [35] Campagnola, P. J.; Wei, M. D.; Lewis, A.; Loew, L. M. *Biophys. J.* **1999**, *77*, 3341-3349.
- [36] Belfield, K. D.; Morales, A. R.; Hales, J. M.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Chapela, V. M.; Percino, J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2267-2273.
- [37] Belfield, K. D.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Schafer, K. J.; Negres, R. A. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1575-1578.
- [38] Albota, M.; Beljonne, D.; Bredas, J.-L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J.-Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, M. D.; Marder, S. R.; McCord-Maughon, D.; Perry, J. W.; Rockel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, G.; Webb, W. W.; Wu, X.-L.; Xu, C. *Science* **1998**, *281*, 1653-1656.
- [39] Chung, S. J.; Kim, K. S.; Lin, T. H.; He, G. S.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10741-10745.
- [40] Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z. G.; Vogel, H.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Bredas, J. L. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 631-641.
- [41] Katan, C.; Terenziani, F.; Mongin, O.; Werts, M. H. V.; Porres, L.; Pons, T.; Mertz, J.; Retiak, S.; Blanchard-Desce, M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3024-3037.
- [42] Martineau, C.; Lemerrier, G.; Andraud, C.; Wang, I.; Bouriau, M.; Baldeck, P. L. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 353-356.
- [43] Cumpston, B. H.; Ananthavel, S. P.; Barlow, S.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E.; Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, I. Y. S.; McCord-Maughon, D.; Qin, J.; Rockel, H.; Rumi, M.; Wu, X.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Nature* **1999**, *398*, 51-54.
- [44] Kawata, S.; Sun, H. B.; Tanaka, T.; Takada, K. *Nature* **2001**, *412*, 697-8.
- [45] Yang, D.-Y.; Park, S. H.; Lim, T. W.; Kong, H.-J.; Yi, S. W.; Yang, H. K.; Lee, K.-S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 013113-3.
- [46] Wang, I.; Bouriau, M.; Baldeck, P. L.; Martineau, C.; Andraud, C. *Opt. Lett.* **2002**, *27*, 1348-1350.
- [47] Prasad, P. N. *Introduction to biophotonics*; wiley-interscience, 2003.
- [48] Gallavardin, T. Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, en cours.
- [49] Kim, S.; Ohulchanskyy, T. Y.; Pudavar, H. E.; Pandey, R. K.; Prasad, P. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2669-2675.
- [50] Frederiksen, P. K.; McIlroy, S. P.; Nielsen, C. B.; Nikolajsen, L.; Skovsen, E.; Jorgensen, M.; Mikkelsen, K. V.; Ogilby, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 255-269.
- [51] Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W. *Science* **1990**, *248*, 73-76.
- [52] Hayek, A.; Ercelen, S.; Zhang, X.; Bolze, F.; Nicoud, J. F.; Schaub, E.; Baldeck, P. L.; Mely, Y. *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 844-851.
- [53] Barsu, C. Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2006.
- [54] Darbour, F. Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, en cours.
- [55] Mansour, K.; Soileau, M. J.; Van Stryland, E. W. *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, *9*, 1100-1109.
- [56] Vivien, L.; Riehl, D.; Delouis, J.-F.; Delaire, J. A.; Hache, F.; Anglaret, E. *J. Opt. Soc. Am. B* **2002**, *19*, 208-214.
- [57] Dini, D.; Barthel, M.; Hanack, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 3759-3769.
- [58] Cha, M.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3850-3852.
- [59] Spangler, C. W. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2013-2020.
- [60] Sun, Y. P.; Riggs, J. E.; Liu, B. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1268-1272.

- [61] Anémian, R. Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2001.
- [62] Girardot, C. Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2005.
- [63] Silly, M. G.; Porres, L.; Mongin, O.; Chollet, P.-A.; Blanchard-Desce, M. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 74-80.
- [64] Andraud, C.; Fortrie, R.; Barsu, C.; Stéphan, O.; Chermette, H.; Baldeck, P. L. *Adv. Polym Sci* **2008**, sous presse.
- [65] Girardot, C.; Cao, B.; Mulatier, J.-C.; Baldeck, P. L.; Chauvin, J.; Riehl, D.; Delaire, J. A.; Andraud, C.; Lemercier, G. *ChemPhysChem* sous presse.
- [66] Westlund, R.; Glimsdal, E.; Lindgren, M.; Vestberg, R.; Hawker, C.; Lopes, C.; Malmstrom, E. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 166-175.
- [67] Sutherland, R. L.; Brant, M. C.; Heinrichs, J.; Rogers, J. E.; Slagle, J. E.; McLean, D. G.; Fleitz, P. A. *J. Opt. Soc. Am. B* **2005**, 22, 1939.
- [68] Kamanina, N. V.; Voronin, Y. M.; Varnaev, A. V.; Bagrov, I. V.; Zhevlakov, A. P. *Synth. Met.* **2003**, 138, 317-322.
- [69] Giorgetti, E.; Toci, G.; Vannini, M.; Giammanco, F. *Opt. Commun.* **2003**, 217, 431-439.
- [70] Zheng, Q.; He, G. S.; Lu, C.; Prasad, P. N. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3488-3493.
- [71] Zheng, Q.; He, G. S.; Baev, A.; Prasad, P. N. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 14604-14610.
- [72] Lin, T.-C.; Zheng, Q.; Chen, C.-Y.; He, G. S.; Huang, W.-J.; Rysanyanskiy, A. I.; Prasad, P. N. *Chem. Commun.* **2008**, 389-391.
- [73] He, G. S.; Yong, K.-T.; Zheng, Q.; Sahoo, Y.; Baev, A.; Rysanyanskiy, A. I.; Prasad, P. N. *Opt. Express* **2007**, 15, 12818-12833.
- [74] Green, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4129-4131.
- [75] He, G. S.; Zheng, Q.; Yong, K.-T.; Rysanyanskiy, A. I.; Prasad, P. N.; Urbas, A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 181108-3.
- [76] Allen, R. L. M. *Color Chemistry (Studies in Modern Chemistry)*, 1971.
- [77] Griffiths, J. *Color and Constitution of Organic Molecules*, 1976.
- [78] Fabian, J.; Nakazumi, H.; Matsuoka, M. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1197-1226.
- [79] Torre, G. d. I.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2007**, 2000-2015.
- [80] Hoffmann, R. *Solids and Surfaces: A Chemist's view on Bonding in Extended Structure*; VCH Publishers inc, 1988.
- [81] Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-206.
- [82] Hissler, M.; Dyer, P. W.; Réau, R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 244, 1-44.
- [83] Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 303-303.
- [84] Avlasevich, Y.; Mullen, K. *Chem. Commun.* **2006**, 4440-4442.
- [85] Avlasevich, Y.; Mullen, K. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 10243-10246.
- [86] Jang, S. H.; Luo, J.; Tucker, N. M.; Leclercq, A.; Zojer, E.; Haller, M. A.; Kim, T. D.; Kang, J. W.; Firestone, K.; Bale, D.; Lao, D.; Benedict, J. B.; Cohen, D.; Kaminsky, W.; Kahr, B.; Bredas, J. L.; Reid, P.; Dalton, L. R.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2982-2988.
- [87] Abbotto, A.; Beverina, L.; Bradamante, S.; Facchetti, A.; Klein, C.; Pagani, G. A.; Redi-Abshiro, M.; Wortmann, R. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1991-2007.
- [88] Dähne, S.; Radeaglia, R. *Tetrahedron* **1971**, 27, 3673-3693.
- [89] Mishra, A.; Behera, R. K.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1973-2011.
- [90] Jyothish, K.; Avirah, R. R.; Ramaiah, D. *Org. Lett.* **2006**, 8, 111-114.
- [91] Takechi, K.; Kamat, P. V.; Avirah, R. R.; Jyothish, K.; Ramaiah, D. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 265-272.
- [92] Maruszewski, K.; Jasiorski, M.; Strek, W. *J. Mol. Struct.* **2002**, 610, 187-190.

- [93] Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184-1201.
- [94] Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932.
- [95] Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 496-501.
- [96] Greve, D. R.; Schougaard, S. B.; Geisler, T.; Petersen, J. C.; Bjoernholm, T. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1113-1116.
- [97] Ward, M. D.; McCleverty, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275-288.
- [98] Aragoni, C.; Arca, M.; Cassano, T.; Denotti, C.; Devillanova, F.; Frau, R.; Isaia, F.; Lelj, F.; Lippolis, V.; Nitti, L.; Romaniello, P.; Tommasi, R.; Verani, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1939-1947.
- [99] Tay, S.; Thomas, J.; Eralp, M.; Li, G.; Kippelen, B.; Marder, S. R.; Meredith, G.; Schulzgen, A.; Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4561-4563.
- [100] Beverina, L.; Fu, J.; Leclercq, A.; Zojer, E.; Pacher, P.; Barlow, S.; Van Stryland, E. W.; Hagan, D. J.; Bredas, J.-L.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7282-7283.
- [101] Zheng, S.; Leclercq, A.; Fu, J.; Beverina, L.; Padilha, L. A.; Zojer, E.; Schmidt, K.; Barlow, S.; Luo, J.; Jiang, S. H.; Jen, A. K. Y.; Yi, Y.; Shuai, Z.; VanStryland, E. W.; Hagan, D. J.; Bredas, J. L.; Marder, S. R. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 432-442.
- [102] Yang, W. J.; Kim, D. Y.; Jeong, M.-Y.; Kim, H. M.; Lee, Y. K.; Fang, X.; Jeon, S.-J.; Cho, B. R. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4191-4198.
- [103] Scherer, D.; Dorfler, R.; Feldner, A.; Vogtmann, T.; Schwoerer, M.; Lawrentz, U.; Grahn, W.; Lambert, C. *Chem. Phys.* **2002**, *279*, 179-207.
- [104] Chung, S. J.; Zheng, S.; Odani, T.; Beverina, L.; Fu, J.; Padilha, L. A.; Biesso, A.; Hales, J. M.; Zhan, X.; Schmidt, K.; Ye, A.; Zojer, E.; Barlow, S.; Hagan, D. J.; VanStryland, E. W.; Yi, Y.; Shuai, Z.; Pagani, G. A.; Bredas, J. L.; Perry, J. W.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14444-14445.
- [105] Hales, J. M.; Zheng, S.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11362-11363.
- [106] Fu, J.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Przhonska, O. V.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. *J. Opt. Soc. Am. A* **2007**, *24*, 56-66.
- [107] Senge, M. O.; Fazekas, M.; Notaras, E. G. A.; Zawadzka, M.; Blau, W. J.; Locos, O. B.; Mhuirheartaigh, E. M. N. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2737-2774.
- [108] Wen, T. C.; Hwang, L. C.; Lin, W. Y.; Chen, C. H.; Wu, C. H. *Chem. Phys.* **2003**, *286*, 293-302.
- [109] Humphrey, J.; Kuciauskas, D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12016-12023.
- [110] Karotki, A.; Drobizhev, M.; Kruk, M.; Spangler, C.; Nickel, E.; Mamardashvili, N.; Rebane, A. *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, *20*, 321-332.
- [111] Kurotobi, K.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944-3947.
- [112] Luo, Y.; Rubio-Pons, O.; Guo, J.-D.; Agren, H. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 096101-2.
- [113] Kim, K. S.; Noh, S. B.; Katsuda, T.; Ito, S.; Osuka, A.; Kim, D. *Chem. Commun.* **2007**, 2479-2481.
- [114] Inokuma, Y.; Ono, N.; Uno, H.; Kim, D. Y.; Noh, S. B.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Commun.* **2005**, 3782-3784.
- [115] Ahn, T. K.; Kim, K. S.; Kim, D. Y.; Noh, S. B.; Aratani, N.; Ikeda, C.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1700-1704.
- [116] Yoon, M. C.; Noh, S. B.; Tsuda, A.; Nakamura, Y.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10080-10081.
- [117] Mori, S.; Kim, K. S.; Yoon, Z. S.; Noh, S. B.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11344-11345.
- [118] Herges, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820-4842.

- [119] Park, J. K.; Yoon, Z. S.; Yoon, M. C.; Kim, K. S.; Mori, S.; Shin, J. Y.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824-1825.
- [120] Tanaka, Y.; Saito, S.; Mori, S.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Yoon, Z. S.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Park, J. K.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681-684.
- [121] Drobizhev, M.; Stepanenko, Y.; Rebane, A.; Wilson, C. J.; Screen, T. E. O.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12432-12433.
- [122] Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Stepanenko, Y.; Rebane, A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 224701.
- [123] Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Rebane, A.; delaTorre, G.; Torres, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 848-859.
- [124] Van Stryland, E. W.; Woodall, M. A.; Vanherzeele, H.; Soileau, M. J. *Opt. Lett.* **1985**, *10*, 490-2.
- [125] Cho, J.-Y.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Fu, J.; Padilha, L. A.; Van Stryland, E. W.; Hagan, D. J.; Bishop, M. *Opt. Lett.* **2007**, *32*, 671-673.
- [126] Hilderbrand, S. A.; Kelly, K. A.; Weissleder, R.; Tung, C. H. *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 1275-1281.
- [127] Achilefu, S.; Jimenez, H. N.; Dorshow, R. B.; Bugaj, J. E.; Webb, E. G.; Wilhelm, R. R.; Rajagopalan, R.; Johler, J.; Erion, J. L. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 2003-2015.
- [128] Sasaki, E.; Kojima, H.; Nishimatsu, H.; Urano, Y.; Kikuchi, K.; Hirata, Y.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3684-3685.
- [129] Leevy, W. M.; Gammon, S. T.; Jiang, H.; Johnson, J. R.; Maxwell, D. J.; Jackson, E. N.; Marquez, M.; Piwnica-Worms, D.; Smith, B. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16476-16477.
- [130] Marti, A. A.; Puckett, C. A.; Dyer, J.; Stevens, N.; Jockusch, S.; Ju, J.; Barton, J. K.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8680-8681.
- [131] Benson, R. C.; Kues, H. A. *J. Chem. Eng. Data* **1977**, *22*, 379-383.
- [132] [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com).
- [133] Reynolds, G. A.; Drexhage, K. H. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 885-888.
- [134] Barlow, S.; Henling, L. M.; Day, M. W.; Marder, S. R. *Chem. Commun.* **1999**, 1567-1568.
- [135] Brooker, L. G. S.; Sprague, R. H.; Smyth, C. P.; Lewis, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1116-1125.
- [136] Tolbert, L. M.; Zhao, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3253-3258.
- [137] Fabian, J. *THEOCHEM* **2006**, *766*, 49-60.
- [138] Lepkowicz, R. S.; Przhonska, O. V.; Hales, J. M.; Fu, J.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. *Chem. Phys.* **2004**, *305*, 259-270.
- [139] Kachkovskii, A. D. *Theor. Exp. Chem.* **2005**, *41*, 139-164.
- [140] Kachkovski, O. D.; Tolmachov, O. I.; Slominskii, Y. L.; Kudinova, M. O.; Derevyanko, N. O.; Zhukova, O. O. *Dyes Pigm.* **2005**, *64*, 207-216.
- [141] Guillaume, M.; Liégeois, V.; Champagne, B.; Zutterman, F. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *446*, 165-169.
- [142] Champagne, B.; Guillaume, M.; Zutterman, F. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *425*, 105-109.
- [143] Narayanan, N.; Patonay, G. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2391-2395.
- [144] Peng, X.; Song, F.; Lu, E.; Wang, Y.; Zhou, W.; Fan, J.; Gao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4170-4171.
- [145] Kiyose, K.; Kojima, H.; Urano, Y.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6548-6549.
- [146] Zhu, M.; Yuan, M.; Liu, X.; Xu, J.; Lv, J.; Huang, C.; Liu, H.; Li, Y.; Wang, S.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1481-1484.

- [147] Koska, N. A.; Wilson, S. R.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11628-11629.
- [148] Lacour, J.; Londez, A.; Goujon-Ginglinger, C.; Buss, V.; Bernardinelli, G. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4185-4188.
- [149] Yao, H.; Isohashi, T.; Kimura, K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7176-7183.
- [150] Lepkowicz, R. S.; Cirloganu, C. M.; Fu, J.; Przhonska, O. V.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. *J. Opt. Soc. Am. B* **2005**, *22*, 2664-2684.
- [151] Ramos, S. S.; Santos, P. F.; Reis, L. V.; Almeida, P. *Dyes Pigm.* **2002**, *53*, 143-152.
- [152] Song, F.; Peng, X.; Lu, E.; Zhang, R.; Chen, X.; Song, B. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *168*, 53-57.
- [153] Zhang, Z.; Achilefu, S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2067-2070.
- [154] Johannes, H.-H.; Grahn, W.; Reisner, A.; Jones, P. G. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7225-7228.
- [155] Lee, H.; Mason, J. C.; Achilefu, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7862-7865.
- [156] Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D.; Popov, S. V.; Nechitailo, L. A.; Ignatiev, N. V. *Dyes Pigm.* **1991**, *15*, 247-254.
- [157] Kulinich, A. V.; Derevyanko, N. A.; Ishchenko, A. A. *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *188*, 207-217.
- [158] Tatikolov, A. S.; Costa, S. M. B. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 73-78.
- [159] Bouteiller, C.; Clave, G.; Bernardin, A.; Chipon, B.; Massonneau, M.; Renard, P. Y.; Romieu, A. *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 1303-1317.
- [160] Kay, A. J.; Woolhouse, A. D.; Zhao, Y.; Clays, K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1321-1330.
- [161] Melikian, G.; Rouessac, F. P.; Alexandre, C. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3045-3051.
- [162] Viteva, L.; Gospodova, T.; Rashkova, J.; Abrahams, I.; Timtcheva, I.; Simova, S.; Mazieres, M. R.; Wolf, J. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3102-3114.
- [163] Sakata, T.; Jackson, D. K.; Mao, S.; Marriott, G. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 227-233.
- [164] Ma, H.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1201-1205.
- [165] Ma, H.; S. Liu; Luo, J.; Suresh, S.; Liu, L.; Kang, S. H.; Haller, M.; Sassa, T.; Dalton, L. R.; Jen, A. K. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 565-574.
- [166] Vestberg, R.; Nilsson, C.; Lopes, C.; Lind, P.; Eliasson, B.; Malmstroem, E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1177-1187.
- [167] Vestberg, R.; Nystrom, A.; Lindgren, M.; Malmstrom, E.; Hult, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2794-2804.
- [168] Vestberg, R.; Westlund, R.; Eriksson, A.; Lopes, C.; Carlsson, M.; Eliasson, B.; Glimsdal, E.; Lindgren, M.; Malmstrom, E. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2238-2246.
- [169] Weslund, R. Thèse de KTH, en cours.
- [170] Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **1985**, *17*, 117-132.
- [171] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, B. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [172] Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- [173] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, B. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [174] Hawker, C. J.; Fokin, V.; Finn, M. G.; Sharpless, B. K. *Austr. J. Chem.* **2007**, *60*, 381-383.
- [175] Malkoch, M.; Malmström, E.; Hult, A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8307-8314.
- [176] <http://www.polymerfactory.com/>.

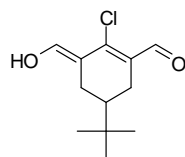
- [177] Antoni, P.; Nystrom, D.; Hawker, C. J.; Hult, A.; Malkoch, M. *Chem. Commun.* **2007**, 2249-2251.
- [178] Greene, T. W. *Protective groups in organic synthesis*; Wiley and sons, 1981.
- [179] Le Bozec, H.; Le Boudier, T.; Maury, O.; Bondon, A.; Ledoux, I.; Deveau, S.; Zyss, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1677-1681.
- [180] Kamada, K.; Matsunaga, K.; Yoshino, A.; Ohta, K. *J. Opt. Soc. Am. A* **2003**, *20*, 529-537.
- [181] Ogawa, K.; Ohashi, A.; Kobuke, Y.; Kamada, K.; Ohta, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13356-13357.
- [182] Webster, S.; Fu, J.; Padilha, L. A.; Przhonska, O. V.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. *Chem. Phys.* **2008**, *348*, 143-151.
- [183] de Hoog, P.; Gamez, P.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5815-5817.
- [184] Schottel, B. L.; Chifotides, H. T.; Shatruk, M.; Chouai, A.; Perez, L. M.; Bacsá, J.; Dunbar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5895-5912.
- [185] March, J. *Advanced organic chemistry*; fourth ed.; Wiley-Interscience, 1992.
- [186] Lacour, J.; Ginglinger, C.; Grivet, C.; Bernardinelli, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 608-610.
- [187] Treibs, A.; Kreuzer, F. H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 218.
- [188] [www.invitrogen.com](http://www.invitrogen.com).
- [189] Xu, C.; Webb, W. W. *J. Opt. Soc. Am. B* **1996**, *13*, 481.
- [190] Springer, G. H.; Higgins, D. A. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1372-1377.
- [191] Bestvater, F.; Spiess, E.; Stobrawa, G.; Hacker, M.; Feurer, T.; Porwol, T.; Berchner-Pfannschmidt, U.; Wotzlaw, C.; Acker, H. *J. Micr.* **2002**, *208*, 108-115.
- [192] Meltola, N. J.; Soini, A. E.; Hanninen, P. E. *J. Fluo.* **2004**, *14*, 129-138.
- [193] Porrès, L.; Mongin, O.; Blanchard-Desce, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1913-1917.
- [194] Gorman, A.; Killoran, J.; O'Shea, C.; Kenna, T.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10619-10631.
- [195] McDonnell, S. O.; O'Shea, D. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3493-3496.
- [196] Hall, M. J.; McDonnell, S. O.; Killoran, J.; O'Shea, D. F. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5571-5578.
- [197] Loudet, A.; Bandichhor, R.; Wu, L.; Burgess, K. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3642-3654.
- [198] Coskun, A.; Yilmaz, M. D.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 607-609.
- [199] Zhao, W.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1677-1679.
- [200] Zhao, W.; Carreira, E. M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7254-7263.
- [201] Teets, T. S.; Partyka, D. V.; Esswein, A. J.; Updegraff, J. B.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Gray, T. G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6218-6220.
- [202] Teets, T. S.; Partyka, D. V.; Updegraff, J. B.; Gray, T. G. *Inorg. Chem.* **2008**.
- [203] Hall, M. J.; Allen, L. T.; O'Shea, D. F. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 776-780.
- [204] Coskun, A.; Akkaya, E. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14474-14475.
- [205] de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515-1566.





## **PARTIE EXPERIMENTALE**

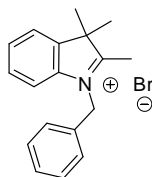
**General procedures.** All reactions were routinely performed under argon. Tetrahydrofuran was distilled on sodium/benzophenone, triethylamine and dichloromethane were distilled on  $\text{CaH}_2$ . NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) were recorded at room temperature on a BRUKER AC 200 operating at 200.13 MHz and 50.32 for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  respectively and on a VARIAN Unity Plus operating at 499.84 MHz for  $^1\text{H}$  NMR for variable temperature experiments. Data are listed in parts per million (ppm) and are reported relative to tetramethylsilane ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), residual solvent peaks being used as internal standard ( $\text{CHCl}_3$   $^1\text{H}$ : 7.26 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 77.36 ppm). UV-visible spectra were recorded on a Jasco V-550 spectrophotometer in diluted dichloromethane solution (*ca.*  $10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ). The luminescence spectra were measured using a Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog-3® spectrofluorimeter, equipped with a three-slit double-grating excitation and emission monochromator with dispersions of 2.1 nm.mm $^{-1}$  (1200 grooves.mm $^{-1}$ ). In the visible range [400-845 nm] the R928 detector was used and in the infrared range [875-1600 nm] an InGaS detector was used. Infrared spectra were recorded on a Mattson 3000 spectrometer using KBR Pellets. Thermogravimetric analysis (TGA) measurements were recorded on a NIETZSCH STA 409 PC/PG under Nitrogen atmosphere. MALDI analysis was performed using a Bruker Reflex III MALDI MS instrument equipped with N $_2$ -laser, 337 nm. High resolution mass spectrometry measurements and elemental analysis were performed at the Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison, France). Column Chromatography was performed on Merck Gerduran 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ) silica.

5-tert-Butyl-2-chloro-3-hydroxymethylene-cyclohex-1-enecarbaldehyde **1a**<sup>6</sup>

POCl<sub>3</sub> (3.7 ml, 40 mmol, 4 eq.) is added dropwise to anhydrous DMF (4.0 ml, 4 eq.) at 0°C. tertbutylcyclohexanone (1.58 g, 1 eq.) is slowly added to the solution at 0°C. The mixture is stirred at 80°C for 3 h then poured into 20 ml of ice. The resulting precipitate is filtrated and washed with water to afford a yellow solid (2.16 g, 90%).

This compound appeared to be very unstable at room temperature and was stored at -40°C.

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 0.88 (s, 9H), 1.22 (m, 1H), 1.75 (dd, *J* = 12 Hz, *J* = 12 Hz, 2H), 2.76-2.87 (m, 2H), 8.9 (s, 2H).

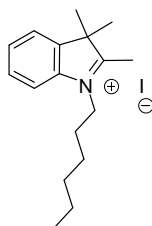
1-Benzyl-2,3,3-trimethyl-3H-indolium Bromide **2**<sup>7</sup>

2,3,3-trimethylindolenine (3.450 g, 21.7 mmol, 1eq.) and benzylbromide (7.421 g, 43.7 mmol, 2 eq.) were dissolved in toluene (50 ml). The mixture was refluxed for 15 h, then cooled down to room temperature (RT) and 50 ml of pentane were added. The resulting red solid is filtrated and recrystallized in acetone to afford a white solid (3.4 g, 48%).

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1.61 (s, 6H), 3.04 (s, 3H), 5.90 (s, 2H), 7.38-7.43 (m, 5H), 7.53-7.61 (m, 2H), 7.83-7.91 (m, 2H). RMN <sup>13</sup>C (50.32 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm): 15.3, 22.6, 51.2, 54.9, 116.4, 124.1, 127.9, 129.1, 129.4, 129.7, 129.9, 132.6, 141.5, 142.4, 198.7.

<sup>6</sup> Reynolds, G. A.; Drexhage, K. H. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 885-8.

<sup>7</sup> Chen, X. ; Peng, X ; Cui, A. ; Wang, B. ; Wang, L.; Zhang, R. *J.Photochem. Photobiol.: A* **2006**, 181, 79-85

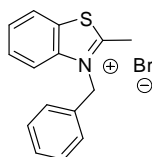
1-Hexyl-2,3,3-trimethyl-3H-indolium Iodide **3**

2,3,3-trimethylindolenine (4,600 g, 28,9 mmol) and iodohexane (12,25 g, 2 eq.) were dissolved in 30 ml of toluene. The mixture was refluxed for 40 h. The solvent was evaporated and the mixture is dissolved in DCM (100 mL). The organic layer is extracted with water (5 x 100 mL) and the aqueous phase is evaporated. The resulting oil was recrystallized in THF to afford a light brown solid (6,090 g, 52%).

RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  0.80 (m, 3H), 1.37(m, 4H), 1.43 (m, 2H), 1.54 (s, 6H), 1.80 (m, 2H), 2.89 (s, 3H), 4.44 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.59 (m, 2H), 7.85 (m, 1H), 8.01 (m, 1H)

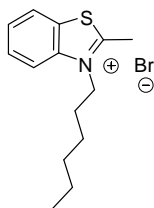
RMN  $^{13}\text{C}$  (50.32 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  14.3 , 15.3 , 22.3 , 22.6 , 26.0 , 27.7 , 31.2 , 48.4 , 54.7 , 116.1 , 124.1 , 129.4 , 129.8 , 141.4 , 142.3 , 196.8.

---

3-benzyl-2-méthyl-benzothiazol-3-ium Bromide **4**

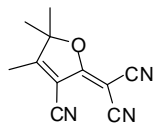
2-méthyl-benzothiazole (9.14 g, 61 mmol, 1 eq.) and benzylbromide (15ml, 120 mmol, 2 eq.) are stirred at 150°C for 30 min. The mixture is cooled down to RT. Water (50 mL) is added and the aqueous phase is washed with diethyl ether (3 x 25 mL). The solvent is evaporated to afford a light pink solid (13.1 g, 66%).

RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  3.27 (s, 3H), 6.1 (s, 2H), 7.1-7.6 (m, 5H) 7.8 (m, 2H), 8.22 (m, 1H), 8.54 (d,  $J = 11$  Hz, 1H). RMN $^{13}\text{C}$  (50.32 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 17.5, 51.9, 177.1, 124.9, 127.0, 128.1, 128.5, 129.1, 129.3, 129.5, 132.8, 141.0, 178.4.

3-Hexyl-2-méthyl-benzothiazol-3-ium Bromide **5**

2-méthyl-benzothiazole (9.64 g, 65 mmol, 1 eq.) and hexylbromide (15 mL, 107 mmol, 1.8 eq.) are stirred at 150°C for 48h. The mixture is cooled to RT. Water (50 mL) is added and the aqueous phase is washed with diethyl ether (3 x 25 mL). The solvent is evaporated and the crude is recrystallized in THF to afford a white solid (10.2 g, 50 %).

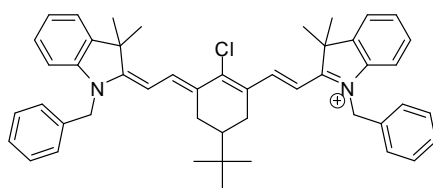
RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  0.85 (m, 3H), 1.10-1.60 (m, 6H), 3.2 (s, 3H), 4.7 (t,  $J = 16$  Hz, 2H), 7.8 (m, 2H), 8.33 (d,  $J = 11$  Hz, 1H), 8.42 (d,  $J = 11$  Hz, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (50.32 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  13.8, 17.0, 21.9, 25.1, 25.5, 27.8, 30.7, 49.2, 116.9, 124.7, 127.1, 128.0, 129.1, 129.3, 140.3, 177.0.

2-dicyanomethylene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran **6**<sup>8</sup>

Lithium (0.06g), 3-hydroxy-3-methylbutanone (500 mg, 4.9 mmol, 1 eq.) and malonitrile (663 mg, 10 mmol, 2.05 eq.) are dissolved in freshly distilled ethanol (15 mL). The mixture is refluxed overnight in a roundbottom flask equipped with a soxhlet filled with molecular sieves (3Å). After cooling, the resulting precipitate is filtrated and washed with cold ethanol to afford a light green solid (520 mg, 54%).

RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1.64 (s, 3H), 2.37 (s, 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 14.1, 24.3, 58.6, 99.6, 104.8, 108.9, 110.3, 110.9, 175.1, 182.3.

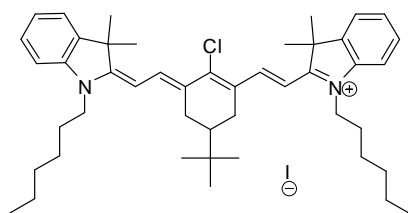
<sup>8</sup> Melikian, G.; Rouessac, F. P.; Alexandre, C. *Synth. Commun* **1995**, 25, 3045-3051

Molecule **7a**

1-benzyl-2,3,3-trimethylindolenium bromide (2.700 g, 8.2 mmol, 2.1 eq.) and **1a** (0.891 g, 3.9 mmol, 1 eq.) were dissolved in absolute ethanol (50 mL) under argon. After addition of pyridine (0.8 mL, 9.9 mmol, 2.5 eq.), the mixture was heated at 40°C for 15 h. The resulting green solution was cooled down to room temperature and dichloromethane (100 mL) was added. The organic layer was washed with an aqueous solution of dilute HCl, water, brine, dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was evaporated under vacuum. The crude was dissolved in the minimum amount of dichloromethane and precipitated in pentane. The desired product was obtained by filtration, as a green solid (2.200 g, 72%).

<sup>1</sup>H NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.98 (s, 9H), 1.4 (m, 1H), 1.74 (s, 12H), 2.05 (dd, <sup>3</sup>J = 13 Hz, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 2H), 2.6 (dd, <sup>3</sup>J = 2 Hz, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 2H), 5.43 (d, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 2H), 5.52 (d, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 2H), 6.18 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H), 7.2-7.5 (m, 18H), 8.23 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 27.3, 28.1, 28.2, 32.3, 41.9, 48.4, 49.3, 102.2, 111.1, 122.4, 125.5, 126.6, 128.2, 128.3, 129.0, 129.2, 134.2, 140.8, 142.7, 144.2, 150.6, 172.5.

HRMS (ESI<sup>+</sup>): M<sup>+</sup> = 691.3842 (calcd. for C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>Cl 691.3814). Anal. calcd for C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>BrCl: C, 74.65, H, 6.79, N, 3.63, Found C, 74.08, H, 6.90, N, 3.33. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 794 nm (ε<sub>max</sub> = 350000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

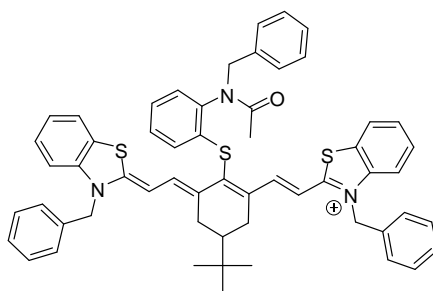
Molecule **7b**

1-hexyl-2,3,3-trimethylindolenium iodide (1.07 g, 2.8 mmol, 2.1 eq.) and **1a** (0.300 g, 1.3 mmol, 1 eq.) were dissolved in absolute ethanol (30 mL) under Argon. After addition of pyridine (0.26 mL, 3.2 mmol, 2.5 eq.) the mixture was heated at 40°C for 15 h. The resulting green solution was cooled down to RT and DCM (50 mL) was added. The organic layer was washed with an aqueous solution of dilute HCl, water and brine, dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtered and the solvent was evaporated under vacuum. The crude was dissolved in the minimum amount of dichloromethane and

precipitated by addition of pentane. The desired product was obtained by filtration, as a green solid (0.740 g, 70%).

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.93 (m, 6H), 1.11 (s, 9H), 1.4 (m, 13H), 1.75 (s, 12H), 1.80-1.96 (m, 4H), 2.25 (dd,  $^3J = 12$  Hz,  $^2J = 12$  Hz, 2H), 2.90 (d,  $^3J = 12$  Hz, 2H), 4.10 (t,  $^3J = 7$  Hz, 4H), 6.15 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H), 7.21 (dd,  $^3J = 8$  Hz, 2H), 7.32 (d,  $^3J = 8$  Hz, 2H), 7.40-7.50 (m, 4H), 8.43 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  13.7, 22.4, 26.6, 27.1, 27.4, 27.8, 27.9, 31.3, 32.3, 42.3, 44.7, 49.4, 100.7, 110.9, 122.3, 125.4, 127.1, 128.7, 141.1, 142.1, 144.4, 150.5, 172.6.

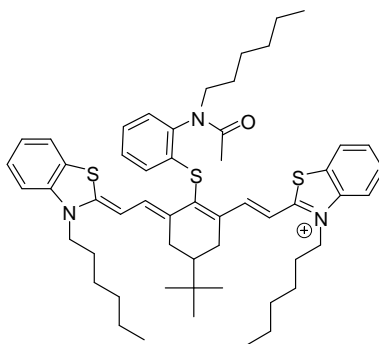
HRMS (ESI+):  $M^+ = 679.4781$  (calcd. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{Cl}$ : 679.4758). Anal. calcd. for:  $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{ClH}$ : C, 68.43, H, 7.99, N, 3.47; found: C, 68.59, H, 8.08, N, 3.25. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 791$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 355000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Molecule **9a**

1-benzyl-2-methyl-benzothiazolium bromide (2.55 g, 8 mmol, 3.6 eq.) and **1a** (500 mg) were dissolved in absolute ethanol-pyridine (4:1, 25 mL) under argon. The solution was refluxed for 20 h. After evaporation of the solvent, the mixture was dissolved in dichloromethane (30 mL) washed with water, dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent was evaporated. The crude was washed thoroughly with ethyl acetate and pentane to afford a green solid (1.5 g, 70%).

$^1\text{H}$  NMR (499.84 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.03 (s, 9H), 1.52 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 2.16 (dd,  $^2J = 13$  Hz,  $^3J = 12$  Hz, 1H), 2.18 (dd,  $^2J = 13$  Hz,  $^3J = 12$  Hz, 1H), 2.71 (dd,  $^2J = 13$  Hz,  $^3J = 1$  Hz, 1H), 2.74 (dd,  $^2J = 13$  Hz,  $^3J = 1$  Hz, 1H), 4.2 (d,  $^2J = 15$  Hz, 1H), 5.65 (m, 4H), 5.92 (d,  $^2J = 15$  Hz, 1H), 6.41 (d,  $^3J = 14$  Hz, 1H), 6.42 (d,  $^3J = 14$  Hz, 1H), 6.70 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H), 6.92 (d,  $^3J = 7$  Hz, 1H), 6.99 (m, 1H), 7.05-7.65 (m, 24 H), 8.17 (d,  $^3J = 14$  Hz, 1H), 8.19 (d,  $^3J = 14$  Hz, 1H).

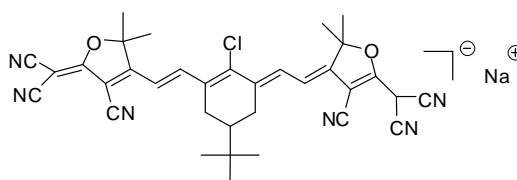
HRSM (ESI+):  $M^+ = 892.3429$  (Calcd. for  $\text{C}_{57}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{OS}_3$ : 892.3423). Anal. calcd. for  $\text{C}_{57}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{BrOS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ : C, 69.13; H, 5.66; N, 4.24; found: C, 68.99; H 5.45; N, 4.02. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}} = 833$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 275\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

Molecule **9b**

1-hexyl-2-methyl-benzothiazolium bromide (2.5 g, 8 mmol, 3.6 eq.) and **1a** (500 mg, 2.2 mmol, 1 eq.) were dissolved in absolute ethanol-pyridine (4:1, 25 mL) under argon. The solution was refluxed for 20 h. After evaporation of the solvent, the mixture was dissolved in dichloromethane (30 mL) washed with water, dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was evaporated. The crude was washed thoroughly with diethyl ether and pentane to afford a green solid (1.2 g, 60%).

<sup>1</sup>H NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.6-1.0 (m, 9H), 1.13 (s, 9H), 1.2-1.7 (m, 13H), 1.7-2.0 (m, 12H), 2.02 (s, 3H), 2.28 (dd, <sup>2</sup>J = 13 Hz, <sup>3</sup>J = 13 Hz, 1H), 2.36 (dd, <sup>2</sup>J = 13 Hz, <sup>3</sup>J = 13 Hz, 1H), 2.9-3.0 (m, 1H+1H), 4.2-4.6 (m, 6H), 6.38 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 1H), 6.42 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 1H), 6.9-7.6 (m, 12H), 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 1H), 8.13 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 13.2, 13.3, 21.9, 22.0, 22.3, 25.6, 25.9, 26.2, 26.6, 27.1, 27.7, 27.9, 28.0, 30.8, 31.3, 31.9, 42.1, 46.7, 46.8, 47.2, 98.9, 99.2, 112.5, 112.6, 121.8, 124.8, 125.0, 125.1, 125.2, 125.6, 127.8, 127.9, 128.7, 129.4, 132.3, 132.5, 137.1, 138.6, 141.2, 142.4, 142.9, 144.9, 162.8, 163.1, 169.4.

HRMS (ESI+) M = 874.4838 (calcd for C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>3</sub> 874.4836). Anal. calcd. for C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>N<sub>3</sub>BrOS<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 66.70, H, 7.62, N, 4.32; found: C, 66.26, H, 7.36, N, 4.16. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 825 nm (ε<sub>max</sub> = 240000 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)

Molecule **[Na]11**

Chloro-bisaldehyde **1a** (286 mg, 1.25 mmol, 1 eq.) and tricyanofurane **6** (500 mg, 2.5 mmol, 2 eq.) were dissolved in acetic anhydride (20 mL). Sodium acetate was added (82 mg, 2.6 mmol, 2.1 eq.). The solution was stirred at 150°C under Argon for 30 min. Then the solution was precipitated

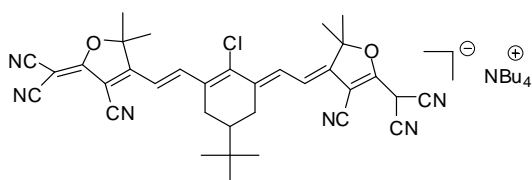


in a dilute aqueous solution of sodium carbonate. The resulting precipitate was washed with pentane. The crude was filtrated through a plug of silica, washed with DCM-Methanol 9-1. The solvents were evaporated to afford a dark green solid (430 mg, 56%).

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  0.92 (s, 9H) ; 1.4 (m, 1H) ; 1.59 (s, 12H) ; 2.05 (dd,  $^2J = 13$  Hz,  $^3J = 13$  Hz, 2H) ; 2.79 (dd,  $^2J = 13$  Hz,  $^3J = 1$  Hz, 2H) ; 6.06 (d,  $J = 14$  Hz, 2H) ; 8.18 (d,  $J = 14$  Hz, 2H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.7 ; 27.6 ; 32.6 ; 42.3 ; 45.6 ; 83.0 ; 96.0 ; 107.4 ; 114.6 ; 114.9 ; 115.8 ; 128.6 ; 140.1 ; 146.6 ; 167.6 ; 177.0.

HRMS (ESI+):  $M^+ = 589.2119$  (calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{ClO}_2$ : 589.2124). Anal. calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{ClO}_5\text{Na}$ : C, 61.21, H, 5.44, N, 12.6, Found C, 61.52, H, 5.32, N, 12.69. UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\lambda_{\text{max}} = 902$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 115\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). IR (KBr pellet)  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2216  $\text{cm}^{-1}$ .

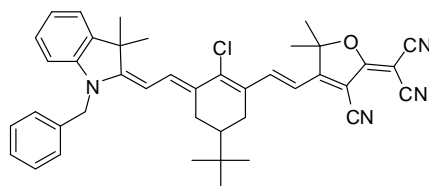
### Molecule [NBu<sub>4</sub>]11



[Na]11 (1.2 g, 1.9 mmol, 1 eq.) was dissolved in DCM (50 mL) with tetrabutylammonium iodide (723 mg, 1.9 mmol, 1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 15 min. The solution was washed with water (3 x 30 mL), dried over sodium sulfate, and then filtrated through a silica plug, washed with DCM-Methanol 9-1. The solvents were evaporated to afford a dark green solid (1.14 g, 72%).

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.95-1.05 (m, 21H) ; 1.40-1.50 (m, 9H) ; 1.55-1.70 (m, 20H) ; 2.04 (dd,  $^2J = 13$  Hz,  $^3J = 13$  Hz, 2H) ; 2.75 (dd,  $^2J = 13$  Hz,  $^3J = 1$  Hz, 2H) ; 3.16 (t,  $^2J = 9$  Hz, 8H) ; 5.94 (d,  $J = 14$  Hz, 8H) ; 8.10 (d,  $J = 14$  Hz, 8H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.7 ; 19.7 ; 23.9 ; 27.3 ; 27.4 ; 32.4 ; 42.5 ; 46.8 ; 58.9 ; 84.4 ; 99.85 ; 106.4 ; 114.4 ; 115.0 ; 115.6 ; 127.5 ; 140.9 ; 148.3 ; 168.0 ; 176.7.

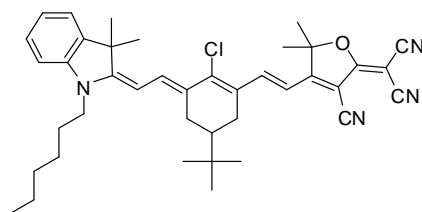
HRMS (TOF ES-):  $M^- = 589.2126$  (calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{ClO}_2$ : 589.2124). Anal. calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{N}_7\text{ClO}_2$ : C, 72.13, H, 7.99, N, 11.78, Found C, 71.98, H, 7.94, N, 11.52. UV-Vis (DCM)  $\lambda_{\text{max}} = 900$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 325\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). IR (KBr pellet)  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2216  $\text{cm}^{-1}$ .

Molecule **12a**

**13** (763 mg, 1.74 mmol, 1eq.) and 1-benzyl-2,3,3-trimethylindolenium bromide **4** (690 mg, 2.09 mmol, 1.2 eq.) were dissolved in absolute ethanol (40 mL). Pyridine was added (300  $\mu$ L, 2.3 mmol, 1.3 eq.) and the solution was refluxed overnight. Then, the solvent was evaporated and the crude was dissolved in DCM (50 mL); the organic layer was washed with water, dried over sodium sulfate and the solvent was evaporated. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: dichloromethane) afforded the desired product as a green solid (1.27 g, 93%).

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.97 (s, 9H), 1.49 (m, 1H), 1.70 (s, 6H), 1.75 (s, 6H), 2.08 (m, 2H), 2.65 (m, 2H), 4.93 (d,  $^2J = 16$  Hz, 1H), 4.99 (d,  $^2J = 16$  Hz, 1H), 5.63 (d,  $^3J = 13$  Hz, 1H), 6.35 (d,  $^3J = 16$  Hz, 1H), 6.88 (d,  $^3J = 8$  Hz, 1H), 7.06 (d,  $^3J = 8$  Hz, 1H), 7.1-7.4 (m, 7H), 7.85 (d,  $^3J = 13$  Hz, 1H), 8.08 (d,  $^3J = 16$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.1, 27.2, 27.4, 27.6, 28.4, 28.5, 32.3, 42.3, 47.0, 47.4, 94.0, 96.5, 96.9, 108.1, 111.1, 111.6, 112.3, 113.1, 122.2, 122.6, 126.5, 126.7, 128.0, 128.1, 128.4, 129.2, 135.3, 135.7, 139.6, 143.9, 144.4, 146.9, 164.8, 173.2, 176.2.

MS (ESI $^+$ ):  $\text{MH}^+ = 641.3047$  (calcd for  $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{ClN}_4\text{O}$ : 641.3042). Anal. calcd for:  $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{ClN}_4\text{O}$ : C, 76.79, H, 6.44, N, 8.74, Found: C, 76.61, H, 6.53, N, 8.45. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 810$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 91000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). IR (KBr pellet)  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2218  $\text{cm}^{-1}$ .

Molecule **12b**

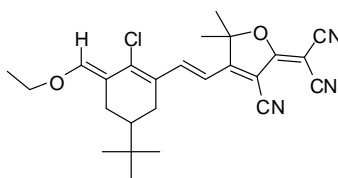
**1a** (180 mg, 0.78 mmol, 1 eq.) and tricyanofurane **6** (155 mg, 1 eq.) were dissolved in n-butanol (15 mL) under Argon. After addition of pyridine (0.06 mL, 0.78 mmol, 1 eq.), the mixture was heated at 100°C for 1.5 h. A solution of 1-hexyl-2,3,3-trimethylindolenium iodide (376 mg, 1.2 eq.) in n-butanol (10 mL) was added. The solution was then heated for 3 h at 100°C. The resulting green solution was cooled down to room temperature and dichloromethane (50 mL) was added.

The organic layer was washed with an aqueous solution of dilute HCl, water, brine, dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was evaporated under vacuum. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: dichloromethane) afforded a green solid (170 mg, 35 %).

<sup>1</sup>H NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.9 (m, 3H), 1.04 (s, 9H), 1.2-1.6 (m, 9H), 1.67 (s, 6H), 1.75 (s, 6H), 2.07 (m, 2H), 2.81 (m, 2H), 3.82 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 2H), 5.70 (d, <sup>3</sup>J = 13 Hz, 1H), 6.33 (d, <sup>3</sup>J = 15 Hz, 1H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H), 7.04 (dd, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H), 7.25-7.32 (m, 2H), 7.95 (d, <sup>3</sup>J = 13 Hz, 1H), 8.12 (d, <sup>3</sup>J = 15 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.4, 22.9, 27.0, 27.2, 27.5, 27.7, 27.8, 28.0, 28.6, 28.8, 31.8, 32.8, 42.8; 43.8, 48.1, 93.4, 96.2, 96.7, 108.7, 110.8, 112.3, 112.9, 113.7, 122.5, 123.1, 126.4, 128.1, 128.7, 137.2, 140.3, 143.7, 144.7, 147.7, 166.2, 173.4, 176.8.

HRMS (ES<sup>+</sup>) MH<sup>+</sup> = 635.3546 (calcd. for C<sub>40</sub>H<sub>47</sub>N<sub>4</sub>OCl: 635.3517). UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 831 nm (ε<sub>max</sub> = 112000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

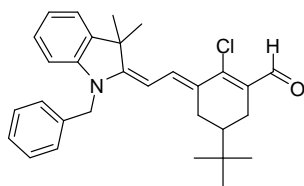
### Molecule 13



**1a** (510 mg, 2.23 mmol, 1.1 eq.) and tricyanofurane **6** (390 mg, 1.96 mmol, 1 eq.) were dissolved in absolute ethanol (25 mL). The solution was refluxed overnight. Then, the solvent was evaporated and the crude was dissolved in DCM (30 mL); the organic layer was washed with water, dried over sodium sulfate and the solvent was evaporated. Dissolution in the minimum amount of DCM and precipitation in pentane afforded a red solid (775 mg, 90%).

<sup>1</sup>H NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.97 (s, 9H), 1.36 (t, <sup>3</sup>J = 10 Hz, 3H), 1.40 (m, 1H), 1.75 (s, 6H), 1.82 (dd, <sup>3</sup>J = 16 Hz, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 2.08 (dd, <sup>3</sup>J = 16 Hz, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 2.60 (d, <sup>3</sup>J = 16 Hz, 1H), 2.92 (d, <sup>3</sup>J = 16 Hz, 1H), 4.11 (q, <sup>3</sup>J = 10 Hz, 2H), 6.44 (d, <sup>3</sup>J = 15 Hz, 1H), 7.18 (s, 1H), 8.04 (d, <sup>3</sup>J = 15 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 15.5, 25.0, 26.9, 27.0, 27.3, 27.3, 32.3, 42.1, 70.6, 97.2, 97.9, 110.5, 111.4, 112.2, 113.0, 117.0, 128.2, 142.6, 144.4, 153.6, 174.4.

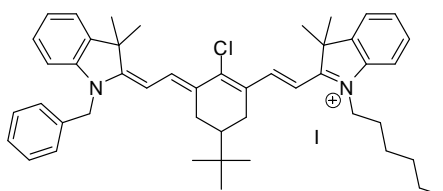
MS (ESI<sup>+</sup>): [M+Na]<sup>+</sup> = 460.1789 (calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na: 460.1762). Anal. calcd for: C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Cl N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 68.56, H, 6.44, N, 9.59, Found: C, 68.44, H, 6.32, N, 9.53.

Molecule **14**

Bis-aldehyde **1a** (500 mg, 2.2 mmol, 1.3 eq.) is dissolved in absolute ethanol (15 mL). The solution is heated to 50°C and a solution of **2** (556 mg, 1.7 mmol, 1 eq.) in absolute ethanol (50 mL) is added dropwise during 5 h. The solution is stirred overnight at 50°C. After cooling down to RT, ethyl acetate is added (100 mL) and the solution is washed with water, brine and water. The solution is dried over sodium sulfate and the solvents are evaporated. The crude is filtrated through a silica plug to afford a red solid (460 mg, 60%).

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.90 (s, 9H), 1.68 (s, 6H), 2.60 (d,  $J = 16$  Hz, 2H), 2.74-2.83 (m, 2H), 4.82 (d,  $J = 16$  Hz, 1H), 4.93 (d,  $2J = 16$  Hz, 1H), 5.47 (d,  $J = 13$  Hz, 1H), 6.75 (d,  $J = 7$  Hz, 1H), 6.95 (m, 1H), 7.1-7.4 (m, 9H), 7.72 (d,  $J = 13$  Hz, 2H), 10.23 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  25.9, 27.4, 27.7, 28.4, 28.6, 32.3, 42.3, 46.4, 46.7, 94.4, 107.0, 121.1, 122.0, 124.9, 126.6, 127.7, 128.1, 129.0, 129.2, 130.5, 136.0, 139.1, 144.6, 148.3, 161.5, 190.9.

MS (TOF ES $^+$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 460.2422$  (calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{ClNO}$ : 460.2407)

Molecule **15**

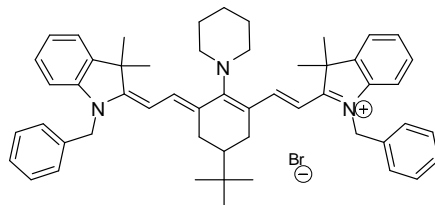
**14** (270 mg, 0.59 mmol, 1 eq.) and **2** (196 mg, 0.53, 0.9 eq.) are dissolved in acetic anhydride (10 mL) and stirred at 100°C for 1 h. After cooling down to RT, DCM (50 mL) is added and the solution is washed with water, aqueous solution of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , aqueous solution of dilute hydrochloric acid and water. The solution is dried over sodium sulfate and the solvents are evaporated. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: DCM-Methanol: 9-1) afforded a green solid (230 mg, 48 %).

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.80-1.00 (m, 12H), 1.10-1.40 (m, 7H), 1.50-1.95 (m, 16H), 2.00-2.30 (m, 2H), 2.63 (dd,  $J = 15$  Hz,  $J = 1$  Hz, 1H), 2.80 (dd,  $J = 15$  Hz,  $J = 1$  Hz, 1H), 4.20-4.30 (m, 2H), 5.34 (s, 1H), 6.05 (d,  $^3J = 13$  Hz, 1H), 6.23 (d,  $^3J = 14$  Hz, 1H), 7.10-7.60 (m, 13H), 8.18 (d,  $^3J = 13$  Hz, 1H), 8.37 (d,  $^3J = 14$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.9, 22.4,

26.7, 27.5, 27.6, 28.0, 28.1, 28.3, 31.4, 32.4, 42.3, 45.6, 48.3, 48.9, 49.8, 101.2, 102.6, 111.8, 122.4, 124.9, 126.1, 127.9, 128.1, 128.3, 128.9, 129.0, 129.3, 134.5, 140.6, 141.4, 142.0, 142.6, 143.1, 145.4, 150.3, 170.9, 173.8.

MS (TOF ES<sup>+</sup>):  $M^+ = 685.4256$  (calcd for  $C_{47}H_{58}ClN_2$ : 685.4289). Anal. calcd for:  $C_{47}H_{58}ClN_2I$ : C, 69.41, H, 7.19, N, 3.44, Found: C, 69.98, H, 7.23, N, 3.60.

### Molecule 16

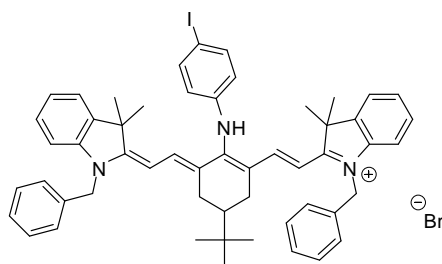


**7a**[Br] (250 mg, 0.32 mmol, 1 eq.) is dissolved in dry DMF (15 mL) and piperidine (0.2 mL, 1.6 mmol, 5 eq.) is added. The solution is stirred at 100°C for 2 h. After cooling down to RT, DCM (50 mL) is added. The organic layer is washed with an aqueous saturated solution of  $NH_4Cl$  then with water. The solution is dried over sodium sulfate and the solvents are evaporated. The crude is dissolved in the minimum amount of DCM and precipitated in pentane to afford a blue solid (170 mg, 72 %).

$^1H$  NMR (200.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.69 (s, 9H), 1.23 (m, 1H), 1.64 (s, 12H), 1.80-1.98 (m, 8H), 2.25 (dd,  $J = 5\text{Hz}$ ,  $J = 14\text{Hz}$ , 2H), 3.80 (m, 4H), 5.02 (m, 4H), 5.53 (d,  $^3J = 13\text{Hz}$ , 2H), 6.87 (d,  $J = 8\text{Hz}$ , 2H), 7.05-7.35 (m, 16H).  $^{13}C$  NMR (50.32 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  14.0, 22.3, 24.1, 26.3, 26.8, 28.1, 29.1, 32.7, 34.1, 44.3, 47.6, 56.8, 94.9, 108.7, 122.2, 123.1, 123.9, 126.2, 128.0, 128.5, 129.3, 134.6, 139.4, 139.7, 143.6, 167.4, 176.2.

MS(ESI<sup>+</sup>):  $M^+ = 740.4993$  (calcd for  $C_{53}H_{62}N_3$ : 740.4944). Anal. calcd for:  $C_{53}H_{62}N_3Br$ : C, 77.54; H, 7.61; N, 5.12, Found: C, 77.12, H, 8.08, N, 5.08. MS UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max} = 639\text{ nm}$  ( $\epsilon_{max} = 65\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

## Molecule 17

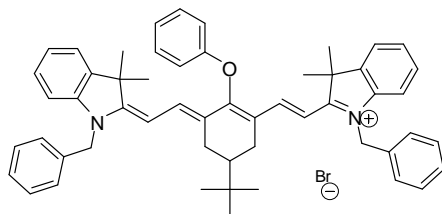


Iodoaniline (31 mg, 0.13 mmol, 1.1 eq.) is dissolved in distilled THF (5 mL). NaH is then added (6 mg, 0.18 mmol, 1.3 eq.). After 30 min of stirring at room temperature, a solution of **7a**[Br] (100 mg, 0.13 mmol, 1 eq.) dissolved in distilled THF is added dropwise. The mixture is stirred at RT for 1 h then refluxed for 2 h. After cooling down to RT, the solution is quenched with water (10 mL) and a diluted aqueous solution of hydrochloric acid (10 mL). The solution is extracted with ethyl acetate (20 mL), washed with brine (2 x 20 mL), dried over sodium sulfate and the solvents are evaporated. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: (PE/EA 14/1)) afforded a blue solid, (55 mg, 45%).

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.8-0.9 (m, 10H), 1.3 -1.4 (m, 7H), 1.43 (s, 6H), 1.64-1.78 (m, 2H), 2.14 (dd,  $^3J = 2$  Hz,  $^2J = 12$  Hz, 2H), 5.23 (m, 4H), 5.59 (d,  $^3J = 12$  Hz, 2H), 6.89 (d,  $^3J = 8$  Hz, 2H), 7.10-7.30 (m, 18H), 7.46 (d,  $^3J = 8$  Hz, 2H), 7.89 (d,  $^3J = 12$  Hz, 2H), 10.35 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.1, 27.3, 28.7, 30.0, 32.8, 43.7, 47.7, 48.6, 84.4, 97.2, 109.1, 122.6, 122.7, 123.8, 126.5, 128.1, 128.6, 129.4, 134.7, 134.8, 138.4, 140.5, 143.9, 144.4, 145.8, 163.6, 169.7

MS (ES $^+$ ) :  $[\text{M}]^+ = 874.0$  (calcd for  $\text{C}_{54}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{I}$ : 874,4)

## Molecule 18



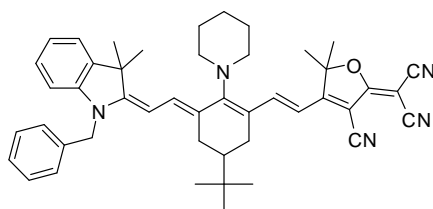
Phenol (40 mg, 0.43 mmol, 1.1 eq.) was dissolved in 10 mL of freshly distilled THF under argon. NaH (19 mg, 1.2 eq.) was added. The mixture was stirred at RT for 30 min. The solution was added dropwise to a solution of **7a** (300 mg, 0.39 mmol, 1 eq.) dissolved in DMF (10 mL). The solution was stirred at RT for 8 h. The solution was quenched with the slow addition of aqueous

diluted solution of Hydrochloric acid and DCM (50 mL) was added. The organic layer was washed with water (3 x 25 mL), brine (25 mL), dried with sodium sulfate and the solvents were evaporated. The crude was dissolved in the minimum amount of DCM and precipitated in pentane to afford a green solid (180 mg, 56 %).

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.99 (9H, s), 1.31 (6H, s), 1.35 (s, 6H), 2.06 (dd,  $^3J = 13$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 2.60 (dd,  $^3J = 2$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 5.32 (4H, s), 6.00 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H), 7.2-7.5 (m, 23H), 7.80 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  25.3, 27.5, 27.8, 27.9, 32.5, 42.6, 48.2, 48.9, 100.9, 110.9, 114.6, 122.2, 122.7, 123.3, 125.2, 126.7, 128.3, 128.9, 129.3, 130.4, 134.4, 140.8, 142.1, 142.7, 159.6, 164.2, 172.1.

MS (ESI<sup>+</sup>):  $\text{MH}^+ = 749.4462$  (calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}$ : 649.4471). Anal. calcd for:  $\text{C}_{54}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}$ : C, 78.15, H, 6.92, N, 3.38, Found: C, 78.24, H, 7.02, N, 3.37.

### Molecule 19

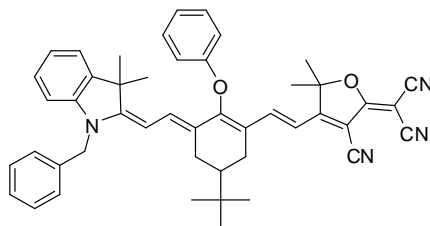


**12a** (100 mg, 0.16 mmol, 1 eq.) is dissolved in DMF (10 mL). Piperidine (0.09 mL, 5 eq.) is then added. The solution is stirred at 100°C for 2 h. After cooling down, DCM (50 mL) is added and the solution is extracted with aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  then with water. The solution is dried over sodium sulfate and the solvents are evaporated. The crude is dissolved in the minimum amount of DCM and precipitated in pentane to afford a blue solid (70 mg, 65%).

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.70-1.10 (m, 12H), 1.20-1.95 (m, 8H), 2.30-2.50 (m, 2H), 3.5-3.8 (m, 4H), 4.90 (d,  $^2J = 16$  Hz, 1H), 5.01 (d,  $^2J = 16$  Hz, 1H), 5.45 (d,  $^3J = 14$  Hz, 1H), 5.56 (d,  $^3J = 13$  Hz, 1H), 6.85 (d,  $^3J = 8$  Hz, 1H), 6.95-7.40 (m, 8H), 8.05 (d,  $^3J = 14$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  24.3, 26.2, 26.5, 27.0, 27.3, 27.4, 27.7, 28.8, 29.0, 32.7, 44.5, 46.9, 47.0, 56.6, 94.2, 95.2, 101.0, 108.1, 115.3, 116.2, 116.7, 122.1, 122.5, 122.7, 125.8, 126.2, 128.0, 128.5, 129.2, 134.9, 136.4, 139.4, 143.4, 143.8, 165.1, 167.5, 174.1, 177.8.

MS (ESI<sup>+</sup>):  $\text{MH}^+ = 690.4214$  (calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}$ : 689.4094). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}} = 697$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 59\,000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

## Molecule 20

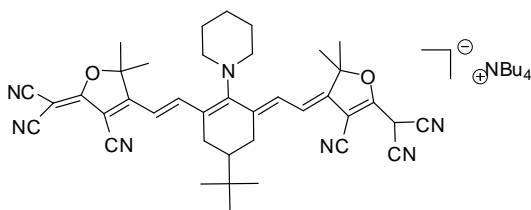


Phenol (48 mg, 0.51 mmol, 1.1 eq.) was dissolved in 10 mL of freshly distilled THF under argon. NaH (23 mg, 1.2 eq.) was added. The solution was stirred 30 min. **12a** (300 mg, 0.47 mmol, 1 eq.) dissolved in 10 mL of THF was the added. The solution was stirred at RT for 2 h. Hydrochloric acid (dilute in water) was slowly added. The product was extracted with 50 mL of dichloromethane, washed with water (3 x 25 mL), dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: dichloromethane), then dissolution in the minimum amount of dichloromethane and precipitation in absolute ethanol afforded a green solid (180 mg, 55 %)

<sup>1</sup>H NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.00 (s, 9H), 1.28 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.38 (s, 6H), 1.93 (dd, <sup>3</sup>J = 16 Hz, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 2.12 (dd, <sup>3</sup>J = 16 Hz, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 2.64 (dd, <sup>3</sup>J = 16 Hz, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 2H), 4.86 (d, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 4.94 (d, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 5.53 (d, <sup>3</sup>J = 12 Hz, 1H), 6.25 (d, <sup>3</sup>J = 15 Hz, 1H), 6.80 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H), 6.95 (m, 4H), 7.1-7.5 (m, 7H), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 15 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.1, 25.5, 26.8, 26.9, 27.5, 28.1, 32.5, 42.9, 47.1, 52.8, 92.7, 96.2, 108.1, 109.5, 110.4, 111.7, 112.6, 113.4, 114.6, 122.0, 122.4, 122.5, 122.6, 125.6, 126.5, 128.0, 128.3, 129.2, 130.2, 132.5, 133.8, 135.3, 139.7, 142.0, 143.8, 159.4, 160.4, 165.1, 173.3

MS (ESI+): M+Na<sup>+</sup> = 721.3472 (calcd for C<sub>47</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Na: 721.3518). Anal. calcd for: C<sub>47</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O: C, 74.97, H, 6.96, N, 7.44, Found: C, 74.99, H, 6.32, N, 7.47.

## Molecule 21



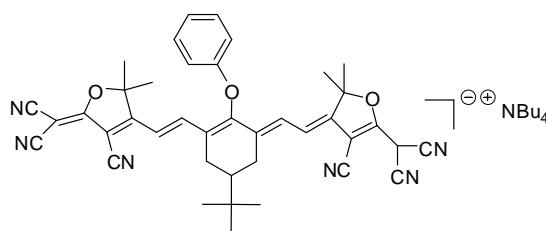
[NBu<sub>4</sub>]**11** (300mg, 0.36 mmol, 1 eq.) was dissolved DMF (20 mL). Piperidine (71 μL, 0.72 mmol, 2 eq.) was then added. The solution was heated at 100°C for 2 h. The DMF was evaporated and the mixture was dissolved in DCM (50 mL). The organic layer was then washed with water, dried



over sodium sulfate and the solvents were evaporated. The crude was dissolved in the minimum amount of DCM and precipitated in pentane to afford a blue solid (220 mg, 69%).

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.8-1.1 (m, 22H) ; 1.2-1.3 (m, 10H) ; 1.4-1.7 (m, 14H) ; 2.4-2.5 (m, 2H) ; 3.13 (t,  $^3J = 8\text{ Hz}$ , 8H) ; 3.6 (m, 4H) ; 5.73 (d,  $^3J = 13\text{ Hz}$ , 2H) ; 7.77 (m, 2H)  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.6, 19.7, 23.9, 24.3, 26.3, 27.0, 27.2, 27.6, 32.9, 44.1, 45.2, 56.8, 58.9, 84.2, 93.4, 100.7, 116.7, 117.4, 117.7, 124.5, 139.9, 163.8, 174.9, 178.0. HRMS (ES $^-$ ):  $M^- = 638.3237$  (calcd for  $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_7\text{O}_2$ : 638.3243). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}} = 720\text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 63\,000\text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

### Molecule 22

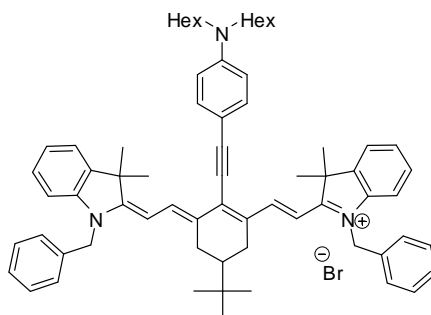


$[\text{NBU}_4]\mathbf{11}$  (250mg, 0.3 mmol, 1 eq.) was dissolved DMF (20 mL). A solution of phenol (34 mg, 0.35 mmol, 1.2 eq.) and NaH 60% (11 mg, 1.3 eq.) was added dropwise. The solution was stirred at RT for 8 h. The mixture was quenched with water and dissolved in DCM (50 mL). The organic layer was then washed with diluted chlorhydric acid and water, dried over sodium sulfate and the solvents were evaporated. The crude was dissolved in the minimum amount of DCM and precipitated in pentane to afford a green solid (175 mg, 65%).

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.8-1.1 (m, 22H) , 1.2-1.3 (m, 10H) , 1.4-1.7 (m, 14H) , 2.4-2.5 (m, 2H) , 3.13 (t,  $^3J = 8\text{ Hz}$ , 8H) , 3.6 (m, 4H) , 5.73 (d,  $^3J = 13\text{ Hz}$ , 2H) , 7.77 (m, 2H)  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.6, 19.7, 23.9, 24.3, 26.3, 27.0, 27.2, 27.6, 32.9, 44.1, 45.2, 56.8, 58.9, 84.2, 93.4, 100.7, 116.7, 117.4, 117.7, 124.5, 139.9, 163.8, 174.9, 178.0.

HRMS (ES $^-$ ):  $M^- = 647.2744$  (calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{O}_3$ : 647.2771). Anal. calcd for:  $\text{C}_{56}\text{H}_{73}\text{N}_7\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C, 74.06, H, 8.10, N, 10.80, Found: C, 74.31, H, 8.01, N, 11.03.

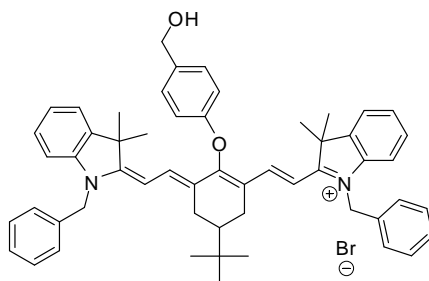
## Molecule 24



**10** (300 mg, 0.37 mmol, 1 eq.) and 4-ethynyl-N,N-dihexylaniline (150 mg, 0.52 mmol, 1.4 eq.) are dissolved in DMF-Triethylamine (1-1, 6 mL) in a Schlenk tube. The solution is degazed for 30 min.  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (28 mg, 0.04 mmol, 0.1 eq.) and copper iodide (15 mg, 0.08 mmol, 0.2 eq.) are added and the solution is stirred at 40°C overnight. After cooling down to RT, ethyl acetate (30 mL) is added and the solution is washed with an aqueous solution of saturated ammonium chloride, water and brine. The solution is washed over sodium sulfate and the solvents are evaporated. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: DCM-MeOH: 95-5) afforded a green solid (160 mg, 40 %.)

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.90-1.30 (m, 16H), 1.40-1.60 (m, 12H), 1.65-1.75 (m, 16H), 1.78 (12H, s), 2.57 (dd,  $^3J = 2$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 3.32 (t,  $J = 7$  Hz, 6H), 5.36 (4H, s), 6.08 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H), 6.67 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 7.2-7.5 (18H, m), 8.40 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 25.9, 26.8, 27.3, 27.4, 28.5, 28.6, 31.7, 32.4, 42.1, 48.2, 49.0, 51.1, 84.4, 101.3, 106.9, 107.8, 110.8, 111.6, 122.3, 125.0, 126.7, 128.3, 129.0, 129.3, 133.4, 133.7, 134.4, 140.6, 143.0, 144.5, 145.7, 149.2, 171.1.

## Molecule 26



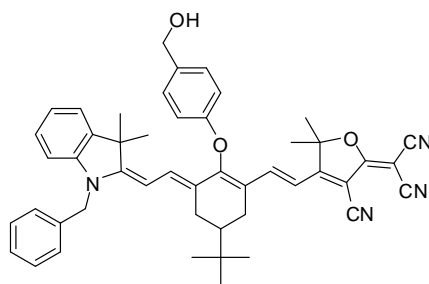
4-hydroxybenzyl alcohol (193 mg, 1.55 mmol, 1.2 eq.) was dissolved in 15 mL of DMF under argon. NaH (66 mg, 1.80 mmol, 1.4 eq.) was added. The solution was stirred 30 min and slowly added to a solution of **7a**[Br] (1 g, 1.29 mmol, 1 eq.) dissolved in 15 mL of DMF. The solution

was stirred at RT for 6 h. Hydrochloric acid (dilute in water) was slowly added. The product was extracted with 50 mL of dichloromethane, washed with water (3 x 25 mL), dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. Dissolution in the minimum amount of DCM and precipitation in pentane afforded a green solid (810 mg, 72 %).

<sup>1</sup>H NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.98 (s, 9H), 1.28 (m, 1H), 1.32 (s, 6H), 1.37 (s, 6H), 2.0-2.1 (m, 2H), 2.59 (dd, <sup>3</sup>J = 2 Hz, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 2H), 4.65 (s, 2H), 5.21 (m, 4H), 5.89 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H), 6.87 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H), 7.0-7.4 (m, 18H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.3, 27.5, 27.9, 28.1, 32.5, 42.6, 48.2, 49.2, 63.6, 100.4, 110.6, 114.3, 122.5, 123.1, 125.3, 126.5, 128.4, 128.8, 129.3, 129.4, 134.1, 137.2, 140.9, 142.6, 158.7, 165.3, 172.4.

MS (ES): M<sup>+</sup> = 779.5 (calcd for C<sub>55</sub>H<sub>59</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 779.5). Anal. calcd for: C<sub>45</sub>H<sub>59</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br: C, 76.82, H, 6.92, N, 3.26, Found: C, 76.30, H, 7.08, N, 2.96.

### Molecule 27



4-hydroxybenzyl alcohol (58 mg, 0.47 mmol, 1 eq.) was dissolved in 10 mL of DMF under argon. NaH (19 mg, 1.2 eq.) was added. The solution was stirred 30 min. **12a** (300 mg, 0.47 mmol, 1 eq.) dissolved in 15 mL of DMF was then added. The solution was stirred at RT for 6 h. Hydrochloric acid (dilute in water) was slowly added. The product was extracted with 50 mL of dichloromethane, washed with water (3 x 25 mL), dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. Dissolution in the minimum amount of dichloromethane and precipitation in pentane afforded a green solid (270 mg, 79%)

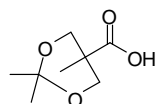
<sup>1</sup>H NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.00 (s, 9H), 1.20-1.30 (m, 1H), 1.31 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 1.93 (dd, <sup>3</sup>J = 16 Hz, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 2.12 (dd, <sup>3</sup>J = 16 Hz, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 2.69 (dd, <sup>3</sup>J = 16 Hz, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 2H), 4.60 (d, <sup>3</sup>J = 4 Hz, 2H), 4.86 (d, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 4.94 (d, <sup>2</sup>J = 16 Hz, 1H), 5.53 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 1H), 6.21 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 1H), 6.80 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H), 6.95 (m, 4H), 7.1-7.5 (m, 7H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 25.2, 25.5, 26.8, 27.1, 27.5, 28.1, 28.2, 32.5, 42.8, 47.2, 64.6, 96.2, 96.3, 108.1, 109.5, 110.7, 111.0, 111.8, 112.7, 113.4, 114.8,

122.1, 122.3, 122.5, 126.6, 127.9, 128.3, 129.0, 129.3, 133.7, 134.9, 135.4, 139.8, 142.2, 143.7, 144.5, 159.0, 161.0, 164.9, 173.0.

MS (API-ES):  $[M-H]^- = 727.4$  (calcd for  $C_{48}H_{48}N_4O_3$ : 728.4).. Anal. calcd for:  $C_{48}H_{50}N_4O_4$ : C, 77.18, H, 6.75, N, 7.50, Found: C, 76.67, H, 6.64, N, 7.23.

---

Isopropylidene-2,2-bis(methoxy)propionic acid **29**<sup>9</sup>

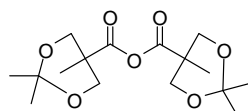


2,2-dimethylolpropionic acid (200 g, 1.49 mol, 1 eq.) and 1e 2,2-dimethoxypropane (233 g, 1.5 eq.) are dissolved in acetone (1.2 L). PTSA (3.6 g, 0.1 eq.) is then added. The solution is stirred at RT overnight. The solution is quenched with  $NH_3$ -EtOH (1:1) (5 mL). Solvents are evaporated and the mixture is dissolved in DCM (1.5 L). The organic layer is washed with water (2 x 100 mL), dried over  $MgSO_4$  and the solvents are evaporated to afford a white solid (235 g, 90%).

RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.20 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 3.65 (d,  $^2J = 12$  Hz, 2H), 4.18 (d,  $^2J = 12$  Hz, 2H). RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  18.5, 22.2, 25.0, 41.8, 65.8, 98.4, 180.4.

---

Acetonide-2,2-bis(methoxy)propionic Anhydride **30**<sup>9</sup>



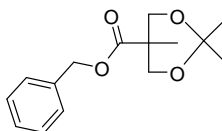
**29** (235g, 1.35 mol, 1 eq.) is dissolved in DCM (700 mL). The solution is cooled to 0°C. DCC (139 g, 0.5 eq.) is slowly added. The solution is stirred at room temperature overnight. The mixture is filtrated to remove urea. The solvents are then evaporated. The crude is dissolved in heptane (2.5 L); the solution is cooled to -78°C and filtrated to afford a white solid (156.2 g, 70%).

RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.21 (s, 6H), 1.36 (s, 6H), 1.41 (s, 6H), 3.65 (d,  $^2J = 12$  Hz, 2H), 4.18 (d,  $^2J = 12$  Hz, 2H). RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  17.8, 21.8, 25.7, 43.8, 65.8, 98.6, 169.7.

---

<sup>9</sup> Malkoch, M.; Malmström, E.; Hult, A. *Macromolecules* **2002**, 35, 8307-8314.

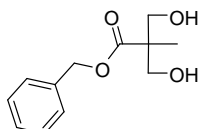
**Benzyl-(Acetonide-2,2-bis(methoxy)propionate) **31**<sup>9</sup>**  
(General esterification procedure)



Benzyl alcohol (5 g, 46.3 mmol, 1 eq.) and DMAP (2.83 g, 0.5 eq.) are dissolved in pyridine (15 mL). **30** (22.94 g, 1.5 eq.) dissolved in DCM (30 mL) is added dropwise. The solution is stirred at room temperature overnight and the reaction is monitored with MALDI-TOF. After reaction completion, the solution is quenched with water (30 mL) and the solution is stirred for 2 h at 50°C. The mixture is dissolved in DCM (100 mL), washed with aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (3 x 100 mL), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 x 100 mL) and brine (50 mL). The organic layer is dried over magnesium sulfate, and the solvents are evaporated. The crude is purified by column chromatography on silica gel (eluent: gradient of heptane-AcOEt) to afford a colourless oil (9.1 g, 72%).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,20 (s, 3H); 1,38 (s, 6H); 1,44 (s, 3H); 3,66 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 2H); 4,22 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 2H); 5,20 (s, 2H); 7,30-7,40 (m, 5H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 18.6, 22.6, 22.7, 24.7, 41.9, 66.0, 66.4, 98.1, 127.7, 128.1, 128.5, 135.9, 174.1

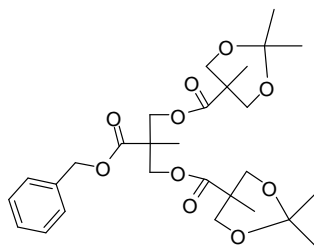
**Benzyl-2,2-bis(methylol)propionate **32**<sup>9</sup>**  
(General acetal deprotection procedure)



**31** (9.1 g, 34 mmol, 1 eq.) is dissolved in MeOH-THF (1-1, 400 mL) DOWEX<sup>®</sup> 50WX2-400 (5 g) is added. The solution is stirred at 50°C for 2 h (the reaction is monitored by MALDI-TOF). The resin is then filtrated off and the solvents are evaporated to afford a light brown solid (7.4 g, 97%).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.09 (s, 3H), 3.73 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 2H), 3.92 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 2H), 5.19 (s, 2H), 7.30-7.40 (m, 5H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 17.1, 49.3, 66.6, 67.5, 127.8, 128.3, 128.6, 135.6, 175.7.

Molecule **33**<sup>9</sup>

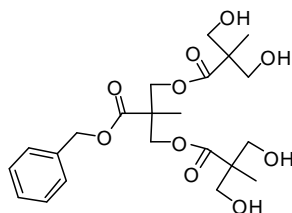


The general esterification procedure afforded a colourless oil (15.8 g, 89%).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.08 (s, 6H), 1.29 (s, 3H), 1.33 (s, 6H), 1.39 (s, 6H), 3.56 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 2H), 4.10 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 2H), 5.19 (s, 2H), 7.30-7.40 (m, 5H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 17.7, 18.4, 22.6, 25.0, 41.9, 46.7, 65.2, 65.8, 65.9, 66.9, 98.0, 128.1, 128.3, 128.6, 135.4, 172.3, 173.4.

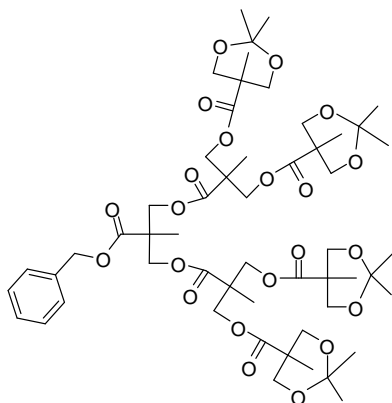
---

Molecule **34**<sup>9</sup>



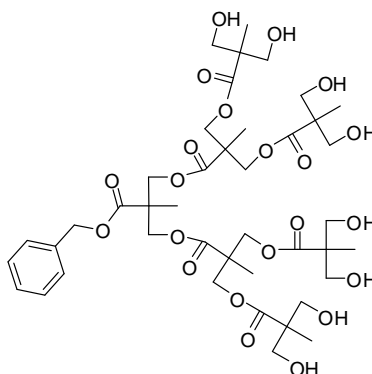
The general acetal deprotection procedure afforded a light brown solid (5.25 g, 98%).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.97 (s, 6H); 1.32 (s, 3H); 3.60-3.80 (m, 8H); 4.29 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 2H); 4.45 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 2H); 5.17 (s, 2H); 7.30-7.40 (m, 5H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 17.0; 18.0; 46.3; 49.7; 64.8, 67.0; 67.1; 128.3; 128.5; 128.6; 135.2; 172.8; 175.0.

Molecule **35**<sup>9</sup>

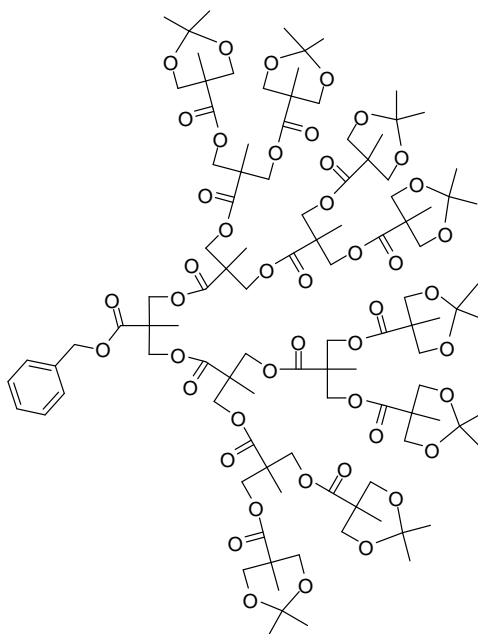
The general esterification procedure afforded a colourless oil (10.25 g, 84%).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.13 (s, 12H), 1.18 (s, 6H), 1.27 (s, 3H), 1.34 (s, 12H), 1.40 (s, 12H), 3.60 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 8H), 4.10 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 8H), 4.15-4.25 (m, 20H), 5.16 (s, 2H) ; 7.30-7.40 (m, 5H). RMN <sup>13</sup>C (MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 17.5, 17.6, 18.5, 22.0, 25.2, 42.0, 46.7, 46.8, 64.8, 65.8, 65.9, 66.0, 66.1, 67.2, 98.1, 128.4, 128.5, 128.6, 135.3, 171.8, 171.9, 173.5.

Molecule **36**<sup>9</sup>

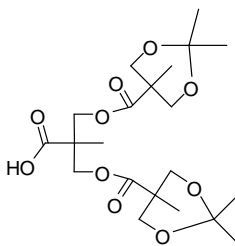
The general acetal deprotection procedure afforded a light brown solid (6.5 g, 97%).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : δ 0.95 (s, 12H), 0.97 (s, 6H), 1.02 (s, 3H), 3.34-3.44 (m, 16H), 4.01-4.12 (m, 8H), 4.22 (q, J = 11 Hz, 4H), 5.18 (s, 2H), 7.30-7.40 (m, 5H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 16.8 , 17.1 , 17.2 , 46.4 , 46.5 , 50.4 , 63.8 , 64.6 , 65.9 , 66.5 , 128.0 , 128.3 , 128.6 , 135.8 , 171.9 , 172.0 , 174.2.

Molecule **37**<sup>9</sup>

The general esterification procedure afforded a colourless oil (8.10 g, 52%).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 1,09 (s, 24H) ; 1,14 (s, 6H) ; 1,22 (s, 12H) ; 1,34 (s, 12H) ; 1,30 (s, 24H) ; 1,37 (s, 24H) ; 3,57 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 16H) ; 4,10 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 16H) ; 4,15-4,20 (m, 16H) ; 4,23-4,26 (m, 12H) ; 5,12 (s, 2H) ; 7,26-7,32 (m, 5H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 17,4 ; 17,5 ; 17,7 ; 18,5 ; 22,0 ; 25,2 ; 33,9 ; 42,0 ; 46,67 ; 46,8 ; 64,8 ; 65,5 ; 65,9 ; 66,4 ; 67,2 ; 98,1 ; 128,1 ; 128,5 ; 128,6 ; 135,3 ; 171,4 ; 171,8 ; 173,5.

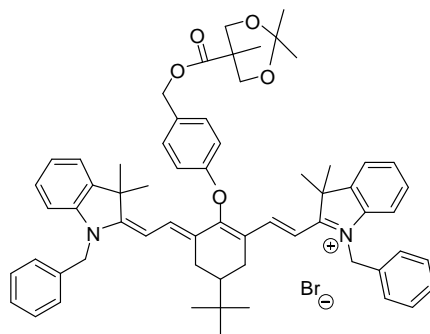
Molecule **38**<sup>10</sup>

Pd/C (200 mg, 10%) is carefully added to a solution of **33** (1 g, 1.87 mmol) in EA (50 mL). The roundball flask is filled with Ar then with H<sub>2</sub> and the solution is stirred at RT overnight. The catalyst is filtered off and the solvents are evaporated to afford a white solid (760 mg, 92%).

<sup>10</sup> Ihre,H; Hult, A; Fréchet, J.M.J.; Gitsov, I *Macromolecules* **1998**, 31, 4061-4068



RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1,11 (s, 6H) ; 1,27 (s, 3H), 1,31 (s, 6H) ; 1,37 (s, 6H),; 3,58 (d,  $^2J = 12$  Hz, 4H) ; 4,12 (d,  $^2J = 12$  Hz, 4H,) ; 4,29 (s, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  17,7 ; 18,5 ; 22,2 ; 25,0 ; 42,0 ; 46,5 ; 65,1, 65,8 ; 65,9 ; 98,3; 173,5 ; 177,3.

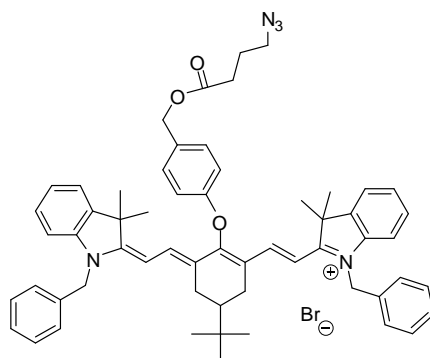
Molecule **39**

**26** (100 mg, 0.12 mmol, 1 eq.) and DMAP (7 mg, 0.5 eq.) are dissolved in DCM (15 mL). **30** (60 mg, 0.17 mmol, 1.5 eq.) dissolved in DCM (30 mL) is slowly. The solution is stirred at RT overnight. Water (5mL) is then added, and the solution is stirred for 3 h. The layers are separated and the organic layer is extracted with aqueous  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10% (3 x 20 mL), then with a diluted solution of aqueous hydrochloric acid (20 mL). The solution is dried over magnesium sulfate and the solvent are evaporated. Purification by column chromatography on silica gel (eluent: DCM then DCM-MeOH 9-1) afforded a green solid (70 mg, 60%)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.97 (s, 9H) , 1.28 (m, 1H) , 1.34 (s, 6H) , 1.46 (s, 6H) , 2.05 (m, 2H), 2.57 (dd,  $^3J = 2$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H) , 3.57 (d,  $^2J = 12$  Hz, 2H) , 4.12 3.57 (d,  $^2J = 12$  Hz, 2H) , 5.08 (s, 2H), 5.29 (m, 4H) , 5.96 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H) , 6.92 (d,  $^3J = 8$  Hz, 2H) , 7.0-7.4 (m, 20H) , 7.73 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  18.5 , 21.9 , 25.2 , 25.3 , 27.4 , 27.8 , 27.9 , 32.4 , 41.9 , 48.1 , 48.9 , 65.7 , 65.9 , 98.09 , 99.9 , 100.9 , 110.8 , 114.7 , 122.1 , 123.1 , 125.2 , 126.6, 126.7 , 128.2 , 128.8 , 129.2 , 130.1 , 130.3 , 134.2 , 140.6 , 141.7 , 142.6 , 159.3 , 163.8 , 171.9 , 173.9.

MS (MALDI-TOF):  $\text{M}^+ = 935,506$  (calcd for  $\text{C}_{63}\text{H}_{71}\text{N}_2\text{O}_5$ : 935,536).

## Molecule 41



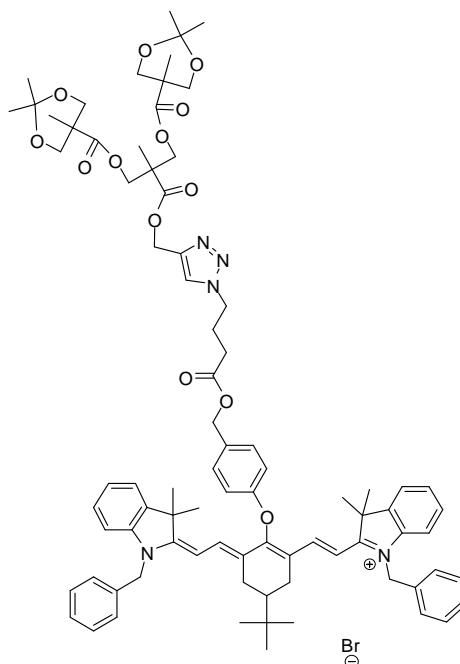
**26** (210 mg, 0.24 mmol, 1 eq.), 3-azidopropanoic anhydride (117 mg, 2 eq.) and DMAP (60 mg, 2 eq.) are dissolved in DCM (5 mL). The solution is stirred at room temperature overnight. Water (5mL) is then added, and the solution is stirred for 3 h. The layers are separated and the organic layer is extracted with aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% (3 x 20 mL) then with a diluted solution of aqueous hydrochloric acid (20 mL). The solution is dried over magnesium sulfate and the solvents are evaporated. The crude product is precipitated in a DCM-diethyl ether solution to afford a green solid (150 mg, 64%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.98 (s, 9H) , 1.28 (m, 1H) , 1.34 (s, 6H) , 1.46 (s, 6H) , 1.82 (q, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 2H) , 2.0-2.1 (m, 2H), 2.35 (t, <sup>2</sup>J = 7 Hz, 2H) 2.59 (dd, <sup>3</sup>J = 2 Hz, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 2H) , 3.26 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 2H) , 5.01 (s, 2H), 5.29 (m, 4H) , 5.96 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H) , 6.91 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2H) , 7.0-7.4 (m, 20H) , 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 24.0 , 25.1 , 27.3 , 27.7 , 27.8 , 30.9 , 32.3 , 42.4 , 48.1 , 48.8 , 50.4 , 51.6 , 65.6 , 100.8 , 110.8 , 114.7 , 122.1 , 122.8 , 125.1 , 126.5 , 128.2 , 128.8 , 129.2 , 130.0 , 130.5 , 134.1 , 140.6 , 141.7 , 142.5 , 159.3 , 163.8 , 171.9 , 172.3.

MS (MALDI-TOF):  $M^+ = 890,485$  (calcd for  $C_{59}H_{64}N_5O_3$ : 890.500).

Molecule **42**

(General procedure of triazol synthesis)

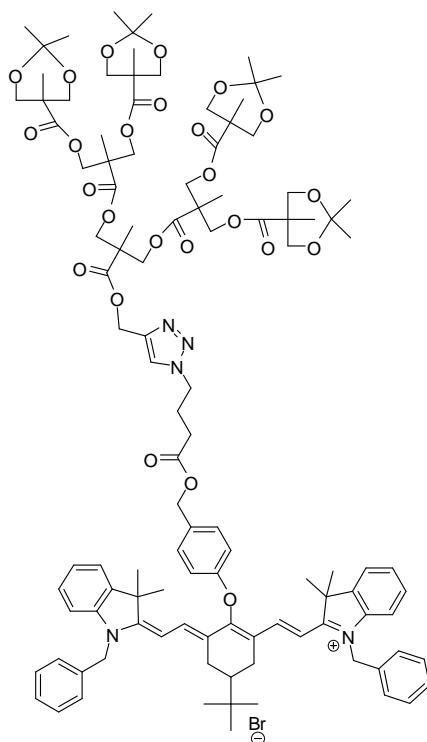


**41** (180 mg, 0.19 mmol, 1 eq.) and the dendron Alk-G2-Ac (103 mg, 1.1 eq.) are dissolved in THF (10 mL). Sodium ascorbate (115 mg, 3 eq.), copper sulfate (145 mg, 3 eq.) and 5 drops of water are then added. The solution is stirred 48 h at 50°C. The solution is filtered through a silica plug (washed with DCM-Methanol 9-1) and the solvents are evaporated. The crude is dissolved in DCM (20 mL), and the organic layer is extracted with diluted aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 mL), water, and 10% HCl. After evaporation of the solvents, the product is precipitated in DCM-diethyl ether to afford a green solid (140 mg, 53%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 0.94 (s, 9H), 1.01 (s, 12H), 1.19 (s, 6H), 1.24 (s, 3H), 1.30 (s, 6H), 1.32 (s, 6H), 1.9-2.1 (m, 4H), 2.30 (t, <sup>2</sup>*J* = 7 Hz, 2H), 2.66 (dd, <sup>3</sup>*J* = 2 Hz, <sup>2</sup>*J* = 13 Hz, 2H), 3.55 (d, <sup>3</sup>*J* = 11 Hz, 4H), 3.91 (d, <sup>3</sup>*J* = 11 Hz, 4H), 4.1-4.2 (m, 4H), 4.30 (t, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2H), 4.99 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 5.35 (d, *J* = 2 Hz, 2H), 5.48 (d, *J* = 12 Hz, 2H), 6.19 (d, <sup>3</sup>*J* = 14 Hz, 2H), 7.2-7.7 (m, 22H), 7.73 (d, <sup>3</sup>*J* = 14 Hz, 2H), 8.06 (s, 1H).

MS (MALDI-TOF): *M*<sup>+</sup> = 1374.752 (calcd for C<sub>59</sub>H<sub>64</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>: 1374.731).

## Molecule 43



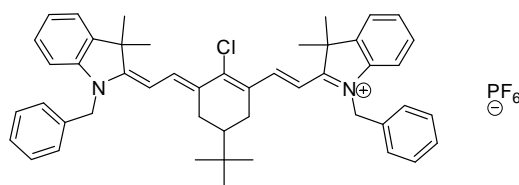
The product was synthesized according the general procedure for triazole synthesis (35%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  0.97 (s, 9H), 1-1.4 (m, 54H), 1.9-2.1 (m, 4H), 2.30 (t,  $^2J = 7$  Hz, 2H), 2.66 (dd,  $^3J = 2$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 3.55 (d,  $^3J = 11$  Hz, 8H), 3.96 (d,  $^3J = 11$  Hz, 8H), 4.1- 4.2 (m, 12H), 4.32 (t,  $^3J = 7$  Hz, 2H), 5.01 (s, 2H), 5.14 (s, 2H), 5.38 (d,  $J = 2$  Hz, 2H), 5.51 (d,  $J = 12$  Hz, 2H), 6.22 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H), 7.11 (d,  $^3J = 8$  Hz, 2H), 7.2-7.7 (m, 20H), 7.75 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H), 8.10 (s, 1H).

MS (MALDI-TOF):  $M^+ = 1918.987$  (calcd for  $\text{C}_{59}\text{H}_{64}\text{N}_5\text{O}_3$ : 1918.983).

**7a[PF<sub>6</sub>]**

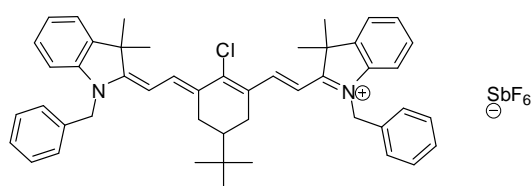
(Method A for Anion substitution)



[7a][Br] (1 eq.) is dissolved in the minimal amount of methanol. This solution is added dropwise to an aqueous solution of sodium hexafluorophosphate (50 eq.) under violent stirring. The resulting precipitate is filtered and the crude is dissolved in DCM and the solution is extracted with water (3 x 15 mL), filtrated trough a silica plug (washed with DCM). Then the solvents were evaporated to afford a green solid (86 mg, 80%)

<sup>1</sup>H NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.95 (s, 9H), 1.4 (m, 1H), 1.72 (s, 6H), 1.74 (s, 6H), 2.00 (dd, <sup>3</sup>J = 13 Hz, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 2H), 2.57 (dd, <sup>3</sup>J = 2 Hz, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 2H), 5.28 (s, 4H), 6.07 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H), 7.2-7.5 (m, 18H), 8.23 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 27.3, 28.1, 28.2, 32.3, 42.0, 48.1, 49.3, 102.2, 110.9, 122.5, 125.6, 126.6, 128.4, 129.0, 129.2, 134.2, 140.9, 142.8, 144.4, 150.8, 172.6. <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 174.2.

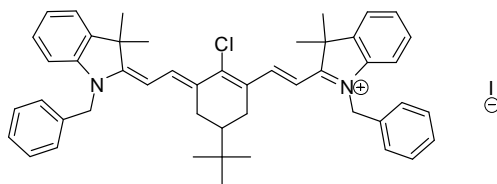
Anal. calcd for C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>ClF<sub>6</sub>P·H<sub>2</sub>O: C, 67.40, H, 6.36, N, 3.27, Found C, 67.77, H, 6.32, N, 3.20. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 794 nm (ε<sub>max</sub> = 290000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

**7a[SbF<sub>6</sub>]**

**7a[SbF<sub>6</sub>]** is synthesized using Method A for Anion substitution with [Na][SbF<sub>6</sub>] as starting material.

<sup>1</sup>H NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.95 (s, 9H), 1.40 (m, 1H), 1.72 (s, 6H), 1.74 (s, 6H), 2.00 (dd, <sup>3</sup>J = 13 Hz, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 2H), 2.58 (dd, <sup>3</sup>J = 2 Hz, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 2H), 5.30 (s, 4H), 6.09 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H), 7.2-7.5 (m, 18H), 8.23 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H).

Anal. calcd for C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>ClF<sub>6</sub>Sb: C, 62.11, H, 5.65, N, 3.02, Found C, 62.01, H, 5.91, N, 2.90.

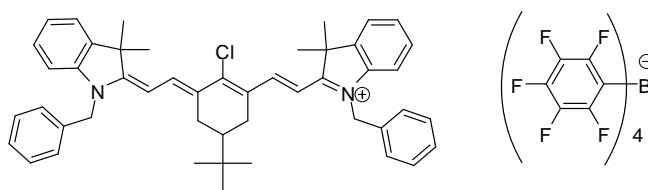
**7a[I]**

**7a[I]** is synthesized using Method A for Anion substitution with [Na][I] as starting material.

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.97 (s, 9H), 1.4 (m, 1H), 1.73 (s, 6H), 1.75 (s, 6H), 2.07 (dd,  $^3J = 13$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 2.57 (dd,  $^3J = 2$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 5.40 (d,  $^2J = 16$  Hz, 2H), 5.52 (d,  $^2J = 16$  Hz, 2H), 6.17 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H), 7.2-7.5 (m, 18H), 8.21 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H).

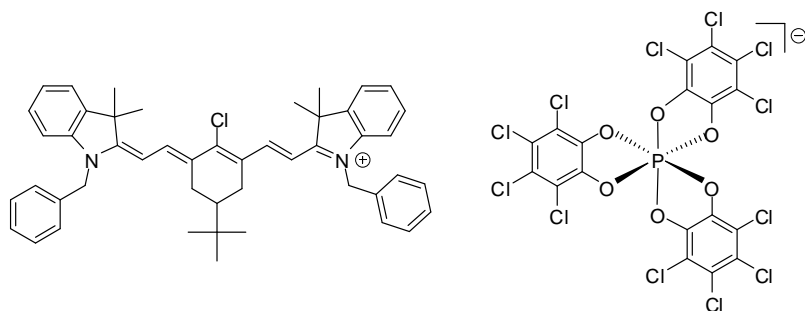
**7a[BL<sub>4</sub>]**

(Method **B** for Anion substitution)



**7a[Br]** (50 mg, 0.06 mmol, 1 eq.) was dissolved in DCM (10 mL). Lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate ethyletherate (56 mg, 1 eq.) was added and the solution was stirred 30 min at RT. The solution was washed with water (3 x 15 mL), filtrated trough a silica plug (washed with DCM). Then the solvents were evaporated to afford a green solid.

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.89 (s, 9H), 1.35 (m, 1H), 1.69 (s, 12H), 1.91 (dd,  $^3J = 13$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 2.53 (dd,  $^3J = 2$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 5.08 (d,  $^2J = 16$  Hz, 2H), 5.20 (d,  $^2J = 16$  Hz, 2H), 5.98 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H), 7.2-7.5 (m, 18H), 8.27 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H). Anal. calcd for  $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{ClBF}_{20}$ : C, 63.06, H, 3.82, N, 2.04, Found C, 63.42, H, 3.76, N, 2.28.

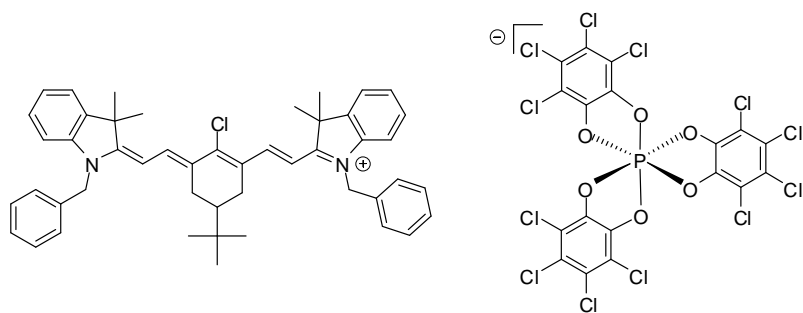
**[7a][Δ-TRISPHAT]**

**[7a][Δ-TRISPHAT]** is synthesized using Method **B** for Anion substitution with [Δ-TRISPHAT][Cin] as starting material (85%).

$^1\text{H}$  NMR (499.84 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.85 (s, 9H), 1.31 (m, 1H), 1.72 (s, 6H), 1.73 (s, 3H) 1.74 (s, 3H), 1.80 (dd,  $^3J = 10$  Hz,  $^2J = 10$  Hz, 1H), 1.85 (dd,  $^3J = 10$  Hz,  $^2J = 10$  Hz, 1H), 2.50 (m, 2H), 5.16 (d,  $^2J = 17$  Hz, 1H), 5.26 (d,  $^2J = 17$  Hz, 1H), 5.30 (d,  $^2J = 17$  Hz, 1H), 5.36 (d,  $^2J = 17$  Hz, 1H), 5.99 (d,  $^3J = 15$  Hz, 1H), 6.05 (d,  $^3J = 15$  Hz, 1H), 7.1-7.5 (m, 18H), 8.24 (d,  $^3J = 15$  Hz, 1H), 8.26 (d,  $^3J = 15$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 27.5, 27.6, 28.5, 28.6, 32.5, 42.1, 48.5, 48.6, 49.7, 49.8, 102.0, 102.1, 111.0, 111.3, 114.1, 114.2, 122.7, 125.9, 126.0, 126.5, 126.6, 128.3, 128.4, 128.7, 128.8, 129.2, 129.7, 134.1, 141.0, 142.3, 142.7, 142.8, 145.1, 145.3, 151.7, 173.0, 173.3.  $^{31}\text{P}$  NMR (91 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -80.7.

Anal. calcd. for  $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PCl}_{13}$ : C, 51.71, H, 3.94, N, 1.83, Found C, 51.74, H, 3.52, N, 1.71.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 791$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 320000$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ).

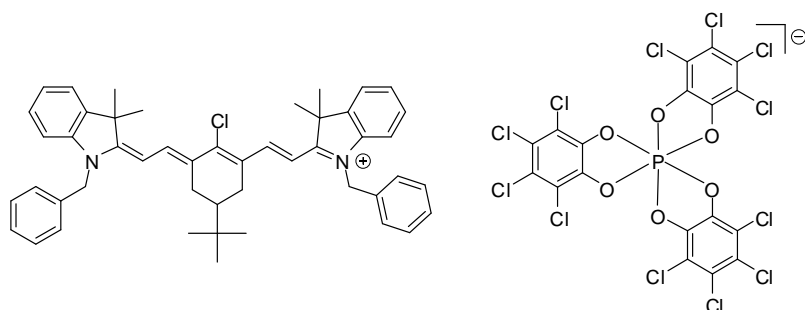
**[7a][Δ-TRISPHAT]**

**[7a][Δ-TRISPHAT]** is synthesized using Method **B** for Anion substitution with [Δ-TRISPHAT][NBu $_4$ ] as starting material.

$^1\text{H}$  NMR (499.84 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.85 (s, 9H), 1.31 (m, 1H), 1.72 (s, 6H), 1.73 (s, 3H) 1.74 (s, 3H), 1.80 (dd,  $^3J = 10$  Hz,  $^2J = 10$  Hz, 1H), 1.85 (dd,  $^3J = 10$  Hz,  $^2J = 10$  Hz, 1H), 2.49 (m, 2H), 5.16 (d,  $^2J = 17$  Hz, 1H), 5.26 (d,  $^2J = 17$  Hz, 1H), 5.30 (d,  $^2J = 17$  Hz, 1H), 5.36 (d,  $^2J = 17$  Hz,

1H), 6.00 (d,  $^3J = 15$  Hz, 1H), 6.03 (d,  $^3J = 15$  Hz, 1H), 7.1-7.5 (m, 18H), 8.24 (d,  $^3J = 15$  Hz, 1H), 8.26 (d,  $^3J = 15$  Hz, 1H).

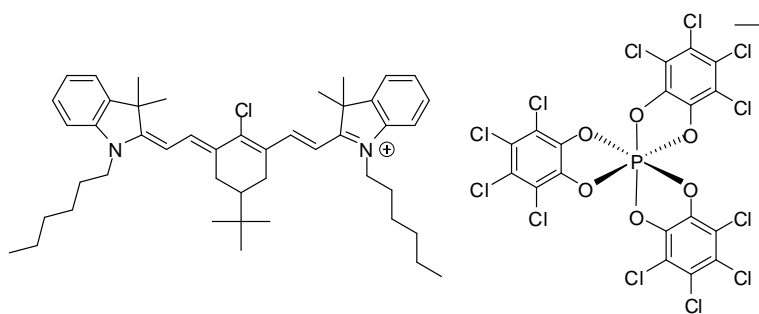
**[7a][( $\Delta$ , $\Delta$ )TRISPHAT]**



**[7a][TRISPHAT]** is synthesized by mixing equivalent quantities of **[7a][ $\Delta$ -TRISPHAT]** and **[7a][ $\Delta$ -TRISPHAT]**.

$^1\text{H}$  NMR (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.84 (s, 9H), 1.30 (m, 1H), 1.71 (s, 6H), 1.73 (s, 6H), 1.86 (dd,  $^3J = 13$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 2.50 (dd,  $^3J = 2$  Hz,  $^2J = 13$  Hz, 2H), 5.23 (d,  $^2J = 16$  Hz, 2H), 5.29 (d,  $^2J = 16$  Hz, 2H), 6.01 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H), 7.2-7.5 (m, 18H), 8.25 (d,  $^3J = 14$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.4, 28.5, 28.6, 32.4, 42.1, 48.6, 49.7, 102.0, 111.2, 114.1, 122.6, 122.7, 125.9, 126.5, 128.4, 128.8, 129.3, 129.7, 134.1, 141.0, 142.2, 142.8, 145.2, 151.6, 173.1.

**[7b][ $\Delta$ -TRISPHAT]**



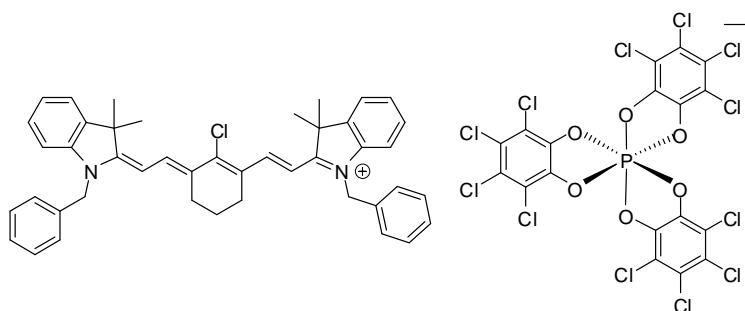
**[7b][ $\Delta$ -TRISPHAT]** is synthesized using Method **B** for Anion substitution with **[ $\Delta$ -TRISPHAT][Cinchonidinium]** as starting material (85 %).

$^1\text{H}$  NMR (499.84 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.85 (t,  $^3J = 8$  Hz, 6H), 1.03 (s, 9H), 1.30-1.60 (m, 18H), 1.70 (s, 12H), 1.80-1.90 (m, 4H), 2.1-2.3 (m, 2H), 2.80 (dd,  $^3J = 2$  Hz,  $^2J = 10$  Hz, 2H), 3.9-4.1 (m, 2H), 6.05 (m, 2H), 7.09 (d,  $^3J = 8$  Hz, 2H), 7.3-7.4 (m, 6H), 8.35 (d,  $^3J = 15$  Hz, 2H).  $^{31}\text{P}$  NMR (91 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -80.9.



Anal. calcd for  $C_{64}H_{50}N_2O_9PCl_{13}$ : C, 52.40, H, 4.53, N, 1.91, Found C, 52.27, H, 4.39, N, 1.78.  
 UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max} = 786 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{max} = 290000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

### [7c][ $\Delta$ -TRISPHAT]

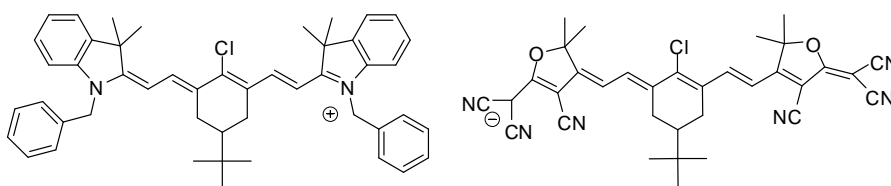


[7c][ $\Delta$ -TRISPHAT] is synthesized using Method **B** for Anion substitution with [ $\Delta$ -TRISPHAT][Cinchonidinium] as starting material (80 %).

$^1H$  NMR (499.84 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.61 (m, 2H), 1.75 (s, 12H), 2.2-2.4 (m, 4H), 5.20 (d,  $^2J = 17 \text{ Hz}$ , 2H), 5.31 (d,  $^2J = 17 \text{ Hz}$ , 2H), 6.07 (d,  $^3J = 15 \text{ Hz}$ , 2H), 7.04 (d,  $^3J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7.1-7.3 (m, 16H), 7.38 (d,  $^3J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 8.29 (d,  $^3J = 15 \text{ Hz}$ , 2H).  $^{31}P$  NMR (91 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -80.7.

Anal. calcd for  $C_{62}H_{48}N_2O_8PCl_{13}$ : C, 51.68, H, 3.36, N, 1.94, Found C, 51.97, H, 3.42, N, 1.77.  
 UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max} = 794 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{max} = 290000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

### [7a][11]



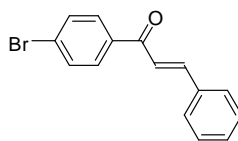
[7a][11] is synthesized using Method **B** for Anion substitution with 7a[Br] and  $[NBu_4][11]$  as starting material (85 %).

$^1H$  NMR (200.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.98 (m, 18 H), 1.4 (m, 2H), 1.54 (s, 12H), 1.74 (s, 12H), 1.90-2.10 (m, 4H), 2.58 (dd,  $^3J = 2 \text{ Hz}$ ,  $^2J = 13 \text{ Hz}$ , 2H), 2.72 (dd,  $^3J = 2 \text{ Hz}$ ,  $^2J = 13 \text{ Hz}$ , 2H), 5.19 (d,  $^2J = 16 \text{ Hz}$ , 2H), 5.31 (d,  $^2J = 16 \text{ Hz}$ , 2H), 6.00 (d,  $^3J = 14 \text{ Hz}$ , 2H), 6.07 (d,  $^3J = 14 \text{ Hz}$ , 2H), 7.2-7.5 (m, 18H), 7.93 (d,  $^3J = 14 \text{ Hz}$ , 2H), 8.23 (d,  $^3J = 14 \text{ Hz}$ , 2H).

Anal. calcd for  $C_{82}H_{84}N_8Cl_2O_3$ : C, 75.73, H, 6.51, N, 8.62, Found C, 75.85, H, 6.54, N, 8.49.

**44-47** are synthesized according to published procedure<sup>11</sup>

1-(4-Bromophenyl)-3-phenyl-propenone **48**<sup>12</sup>

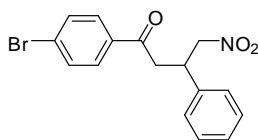


bromoacetophenone (6g, 30 mmol, 1 eq.) is dissolved in absolute ethanol (80 mL). Benzaldehyde is added (3.1 mL, 30 mmol, 1 eq.). The solution is stirred at 0°C for 15 min. An aqueous solution of NaOH 2.5 M (80 mL) is added dropwise and the solution is stirred for 1h at room temperature. The water phase is filtrated off and the resulting solid is washed with cold ethanol (30 mL) and pentane (50 mL) to afford a white solid 8 g (93%).

RMN <sup>1</sup>H (499.84 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.41 (m, 3H), 7.45 (d, *J* = 15 Hz, 1H), 7.63 (m, 4H), 7.79 (d, *J* = 15 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

RMN <sup>13</sup>C (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 121.6, 127.9, 128.1, 129.1, 130.1, 130.8, 132.0, 134.7, 137.0, 145.5, 189.4.

1-(4-Bromophenyl)-4-nitro -3-phenyl-butanone **49**<sup>13</sup>



1-(4-Bromophenyl)-3-phenyl-propenone (6.9 g, 24 mmol, 1 eq.) is dissolved in Methanol (250 mL). Diethylamine (12.5 mL, 120 mmol, 5 eq.) and nitromethane (6.5 mL, 120 mmol, 5 eq.) are then added. The solution is refluxed overnight. After cooling down to RT, the solution is quenched with a diluted aqueous solution of hydrochloric acid. The solution is extracted with ethyl acetate, washed with brine and dried over sodium sulfate. The solvents are then evaporated. The light brown oil is recrystallized in methanol to afford a white solid (6.5g, 77%)

RMN <sup>1</sup>H (499,84 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.40 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 7 Hz, 2H) , 4.18 (q, *J* = 7 Hz, 1H), 4.66 (dd, *J* = 7 Hz, 1H) , 4,79 (dd, *J* = 7 Hz, 1H), 7.28 (m, 5H), 7.58 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 8

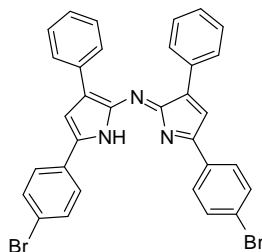
<sup>11</sup> McDonnell, S. O.; O'Shea, D. F. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3493-3496.

<sup>12</sup> V. K. Aggarwal, H. W. Smith, G. Hynd, R. V. H. Jones, R. Fieldhouse S. E. Spey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3267–3276.

<sup>13</sup> Liu, K.; Cui, H.-F.; Nie, J.; Dong, K.-Y.; Li, X.-J.; Ma, J.-A. *Org Lett* **2007**, 9, 923-925

Hz, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  39.3, 41.5, 79.5, 127.4, 128.0, 128.9, 129.1, 129.5, 132.1, 135.1, 138.9, 195.9.

---

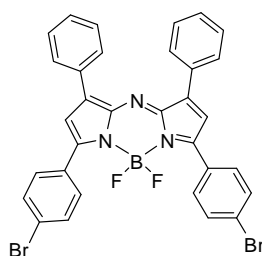
**Molecule 50**

1-(4-bromophenyl)-4-nitro-3-phenyl-butan-1-one **2** (1 g, 2.9 mmol, 1 eq.) and ammonium acetate (8 g, 35 eq.) are dissolved in absolute ethanol (30 mL). The mixture is refluxed for 24 h. The solution was cooled down to RT and the precipitate was filtered, washed with cold ethanol, pentane, and isolated as a blue powder (1.8 g, 50%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.13 (s, 2H), 7.30-7.40 (m, 6H), 7.63 (d,  $^3J = 8$  Hz, 4H), 7.74 (d,  $^3J = 8$  Hz, 4H), 7.99 (d,  $^3J = 7$  Hz, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz): 115.2, 124.8, 128.1, 128.5, 128.6, 129.4, 131.3, 132.7, 133.7, 143.3, 150.0, 154.5.

(MS (ESI $^{+}$ )  $\text{MH}^{+} = 608.1$  (calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3$ : 607.3). Anal. calcd. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3$ : C, 63.28, H, 3.49, N, 6.92; found: C, 62.78, H, 3.78, N, 6.98.

---

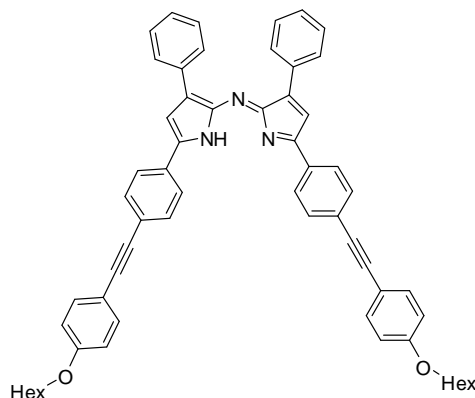
**Molecule 51**

**50** (200 mg, 0.33 mmol, 1 eq.) is dissolved in distilled DCM (5mL). Distilled  $\text{NEt}_3$  (1 mL, 10 eq.) and  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  (0.84 mL, 20 eq.) are successively added. The solution is stirred at room temperature for 20h. The solution is filtrated through a celite plug, washed with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , brine and water. The crude was recrystallized from methanol to afford a blue solid (130 mg, 60%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.00 (s, 2H), 7.30-7.50 (m, 6H), 7.61 (d,  $^3J = 8$  Hz, 4H), 7.90 (d,  $^3J = 8$  Hz, 4H), 8.04 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 118.9, 126.0, 128.7, 129.4, 129.8, 130.4, 131.0, 131.1, 132.0, 132.1, 144.6, 158.4.

MS (MALDI TOF)  $M^+ = 654.9$  (calcd for  $C_{32}H_{20}BBr_2F_2N_3$ : 655.1). Anal. calcd. for:  $C_{32}H_{20}BBr_2F_2N_3$  C, 58.67, H, 3.08, N, 6.41; found: C, 58.43, H, 3.30, N, 6.19.

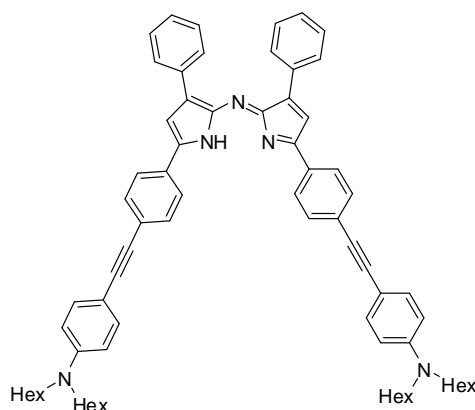
Molecule 52



**50** (300 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) and 1-ethynyl-4-hexyloxybenzene (209 mg, 2.1 eq.) are dissolved in THF-NEt<sub>3</sub> (10-10 mL) in a Schlenk tube. The solution is degazed for 30 min and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (ca 0.1 eq.) is added. The solution is stirred overnight at 50°C. After cooling down to RT, the solution is filtered over a silica plug (washed with DCM), washed with an aqueous solution of saturated NH<sub>4</sub>Cl, with water. The organic layer is then dried over sodium sulfate and the solvents are evaporated. The crude is recrystallized from diethyl ether to afford a blue solid (250 mg, 60%).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.8-1.0 (m, 6H), 1.3-1.8 (m, 8H), 3.98 (t,  $^3J = 6$  Hz, 4H), 6.88 (d,  $^3J = 9$  Hz, 4H), 7.19 (s, 2H), 7.30-7.40 (m, 6H), 7.48 (d,  $^3J = 9$  Hz, 4H), 7.64 (d,  $^3J = 8$  Hz, 4H), 7.99 (d,  $^3J = 8$  Hz, 4H), 8.03 (d,  $^3J = 6$  Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.1, 22.6, 25.7, 29.2, 31.6, 68.2, 88.2, 92.6, 114.7, 114.9, 115.1, 125.4, 125.6, 126.4, 128.1, 128.3, 129.1, 132.1, 133.2, 133.6, 142.8, 150.1, 154.3, 159.6.

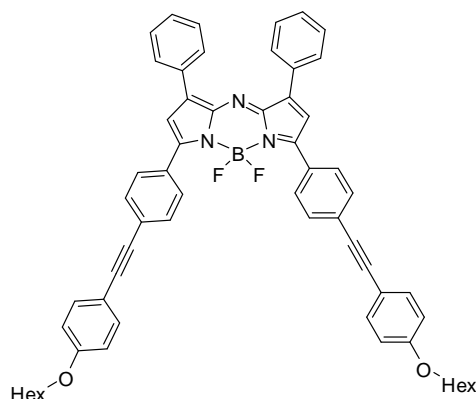
MS (AP+)  $M+Na^+ = 872.4$  (calcd for  $C_{61}H_{57}N_3O_2$ : 849.5). Anal. calcd. for  $C_{61}H_{57}N_3O_2 \cdot H_2O$ : C, 83.01, H, 6.62, N, 4.84; found: C, 83.21, H, 6.37, N, 4.31.

Molecule **53**

**50** (650 mg, 1.01 mmol, 1 eq.) and 4-ethynyl-N,N-dihexylaniline (643 mg, 2.1 eq.) are dissolved in THF-NEt<sub>3</sub> (15-15 mL) in a Schlenk tube. The solution is degazed for 30 min. and tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (ca 0.1 eq. ) is added. The solution is stirred at 50°C overnight. After cooling down to RT, the solution is filtered over a silica plug (washed with DCM), washed with an aqueous solution of saturated NH<sub>4</sub>Cl, with water. The solution is dried over sodium sulfate and the solvents are evaporated. The crude is recrystallized in diethyl ether to afford a blue solid (580 mg, 55%).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.9-1.0 (m, 12H), 1.2-1.4 (m, 16H), 1.5-1.7 (m, 16H) 3.28 (t, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 4H), 6.58 (d, <sup>3</sup>J = 9 Hz, 4H), 7.20 (s, 2H), 7.30-7.40 (m, 10H), 7.62 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 4H), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 4H), 8.04 (d, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.1, 22.7, 26.8, 27.3, 31.8, 51.03, 87.9, 94.3, 108.6, 111.3, 114.9, 125.9, 126.3, 127.8, 128.2, 129.1, 131.7, 133.2, 133.7, 142.2, 148.2, 150.0, 154.1.

MS (TOF ES<sup>+</sup>): MH<sup>+</sup> = 1016.7 (calcd for C<sub>72</sub>H<sub>81</sub>N<sub>5</sub>: 1015.7). Anal. calcd. for C<sub>72</sub>H<sub>81</sub>N<sub>5</sub>: C, 85.08, H, 8.03, N, 6.89; found: C, 84.67, H, 8.04, N, 7.05.

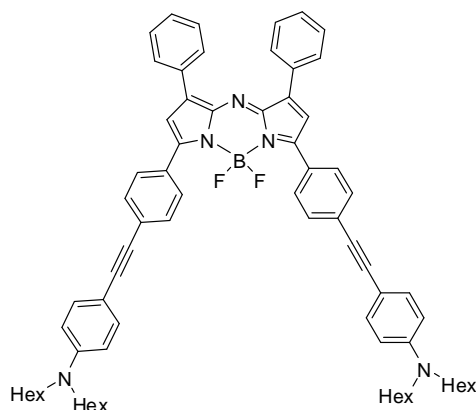
Molecule **54**

**52** (150 mg, 0.18 mmol, 1 eq.) is dissolved in distilled DCM (20 mL). Distilled Diisopropylethylamine (0.29 mL, 10 eq.). The solution is stirred at RT for 1 h;  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  (0.33 mL, 15 eq.) is added. The solution is stirred at RT for 48 h. The solution is washed with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , brine and water. The crude is purified by recrystallization from methanol to afford a green solid (110 mg, 68%).

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.8-1.0 (m, 6H), 1.3-1.8 (m, 8H), 3.98 (t,  $^3J = 6$  Hz, 4H), 6.88 (d,  $^3J = 9$  Hz, 4H), 7.09 (s, 2H), 7.30-7.40 (m, 10H), 7.60 (d,  $^3J = 9$  Hz, 4H), 8.0-8.1 (m, 8H).  $^{13}\text{C}$  NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.3, 22.6, 25.9, 29.4, 31.8, 68.4, 88.6, 93.3, 114.9, 115.1, 119.5, 126.8, 128.9, 129.6, 129.8, 129.9, 130.8, 131.9, 138.5, 133.6, 144.2, 146.2, 158.6, 159.8.

MS (TOF ES+)  $\text{MH}^+ = 898.4283$  (calcd for  $\text{C}_{61}\text{H}_{56}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}_2$ : 897.8975). Anal. calcd. for  $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 77.16, H, 6.26, N, 4.50; found: C, 76.86, H, 5.76, N, 4.69.

## Molecule 55



**53** (400 mg, 0.39 mmol, 1 eq.) is dissolved in distilled DCM (20 mL). Distilled NEt<sub>3</sub> (0.6 mL, 10 eq.) and BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O (0.75 mL, 15 eq.) are successively added. The solution is stirred at RT for 20 h. The solution is filtrated through a celite plug, washed with NH<sub>4</sub>Cl, brine and water. The crude is purified by chromatography on silica gel (eluent gradient of DCM-EP) to afford a blue solid (230 mg, 55%).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.9-1.0 (m, 12H), 1.2-1.4 (m, 16H), 1.5-1.7 (m, 16H) 3.28 (t, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 4H), 6.57 (d, <sup>3</sup>J = 9 Hz, 4H), 7.09 (s, 2H), 7.30-7.40 (m, 10H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 4H), 8.00-8.10 (m, 8H). <sup>13</sup>C NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.1, 22.7, 26.8, 27.3, 31.8, 51.03, 87.9, 94.3, 108.6, 111.3, 114.9, 125.9, 126.3, 127.8, 128.2, 129.1, 131.7, 133.2, 133.7, 142.2, 148.2, 150.0, 154.1.

MS (ES+) MH<sup>+</sup> = 1064.6578 (calcd for C<sub>72</sub>H<sub>80</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>5</sub>: 1063.6475). Anal. calcd. for: C<sub>72</sub>H<sub>80</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>5</sub> C, 81.26, H, 7.58, N, 6.58; found: C, 81.38, H, 7.44, N, 6.30.

## **DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES**

Crystallographic structures have been solved by Loïc Toupet (Groupe de la Matière Condensée et Matériaux, Université de Rennes I) and Christophe Aronica (Centre de diffraction Henri Longchambon, Université de Lyon I).

*Data collection:* For compounds [Na]**11** and **7a**[TRISPHAT], processing of the data was performed by the KappaCCD analysis softwares.<sup>14</sup> The lattice constants were refined by least-square refinement using 3887 reflections ( $1.5^\circ < \theta < 24.9^\circ$ ). For other compounds, processing of the data was performed by the Oxford Diffraction Xcalibur Saphir 3 diffractometer analysis softwares (Crysalis, 2004). No absorption correction was applied to both data sets.

*Structure solution and refinement:* The structure was solved by direct methods using the SIR97 program<sup>15</sup> combined to Fourier difference syntheses and refined against  $F$  using reflections with  $[I/\sigma(I) > 1]$  with the CRYSTALS program<sup>16</sup> for [Na]**2** and **7a**[TRISPHAT]. The structure was solved by direct methods using the SIR97 program combined to Fourier difference syntheses and refined against  $F$  square using reflections with  $[I/\sigma(I) > 2]$  with SHELXL97 for the other compounds.<sup>17</sup> All atomic displacements parameters for non-hydrogen atoms have been refined with anisotropic terms. After anisotropic refinement, all the hydrogen atoms are found with a Fourier Difference.

---

<sup>14</sup> Nonius, *Kappa CCD Program Package: COLLECT, DENZO, SCALEPACK, SORTAV*, Nonius B. V., Delft, The Netherlands, **1999**.

<sup>15</sup> Cascarano, G.; Altomare, A.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Siliqi, D.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *Acta Crystallogr.*, **1996**, A52, C-79.

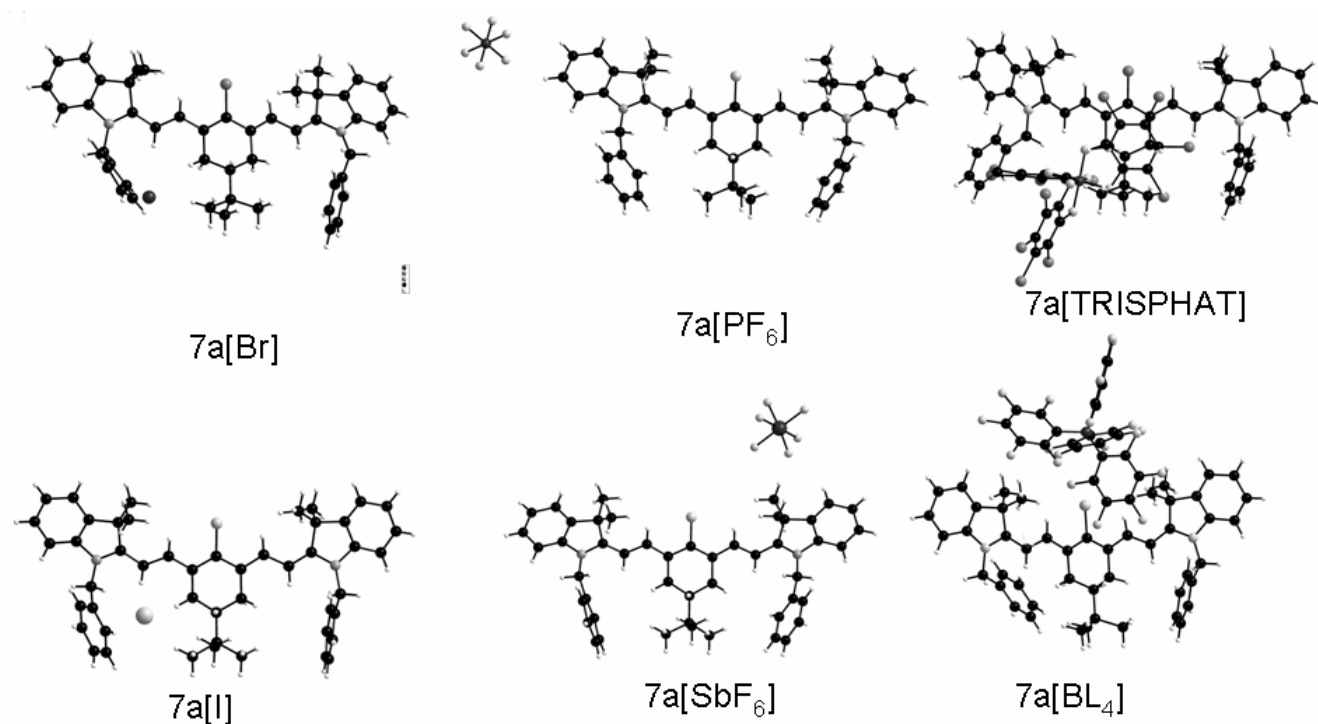
<sup>16</sup> Watkin, D. J., Prout, C. K., Carruthers, J. R., Betteridge, P. W., *CRISTAL Issue 11*, CRISTAL Issue 11, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK, **1999**.

<sup>17</sup> Sheldrick, G.M. (1997).SHELX97. Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Germany.



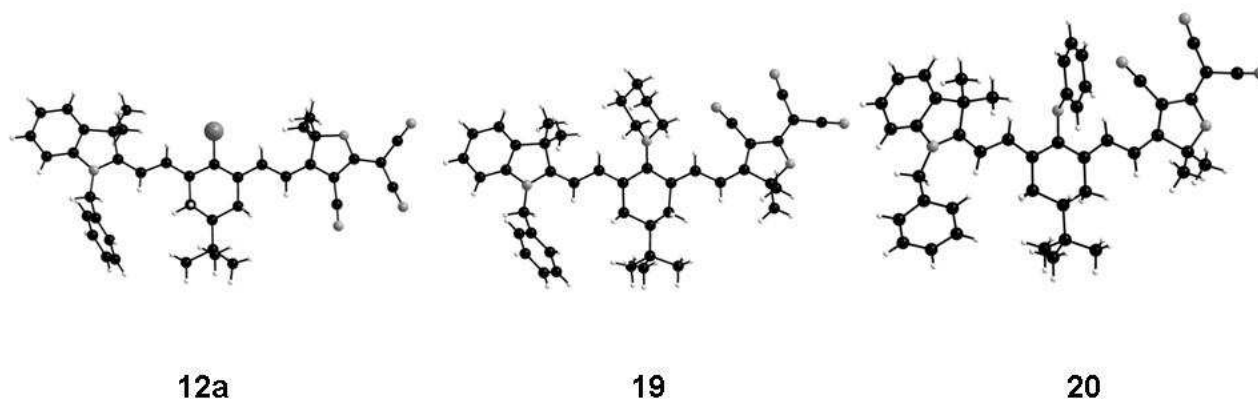
**Table 1:** Crystal data and structure refinement parameters for **7a** with various anions

Suitable crystals for X ray diffraction were synthesized by slow evaporation of chloroform-toluene for **7a[Br]**, **7a[PF<sub>6</sub>]**, **7a[I]**, **7a[SbF<sub>6</sub>]** and by slow evaporation of dichloromethane-methanol for **7a[BL<sub>4</sub>]** and **7a[TRISPHAT]**.



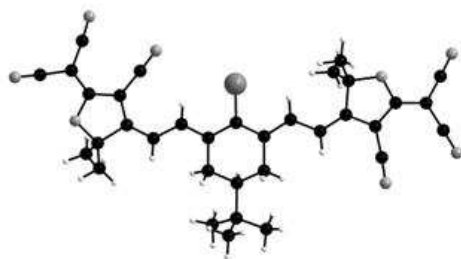
	<b>7a[Br]</b>	<b>[7a]I</b>	<b>7a[PF<sub>6</sub>]</b>	<b>7a[SbF<sub>6</sub>]</b>	<b>7a[BL<sub>4</sub>]</b>	<b>7a[TRISPHAT]</b>
Formula	C <sub>48</sub> H <sub>52</sub> BrCl	C <sub>48</sub> H <sub>52</sub> ClIN <sub>2</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>64</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P	C <sub>55</sub> H <sub>60</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Sb	C <sub>72</sub> H <sub>54</sub> BClF <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P
f.w. (g.mol <sup>-1</sup> )	772.28	819.27	975.54	1020.25	1415.46	1461.01
Cryst. Syst.	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1 (No. 2)	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a (Å)	12.6761 (7)	12.4732 (5)	9.6645 (7)	10.0233 (6)	13.2365 (7)	13.673 (5)
b (Å)	19.5868 (9)	19.6345 (7)	14.125 (1)	15.4055 (9)	14.6610 (8)	14.213 (5)
c (Å)	17.6055 (8)	17.6700 (6)	20.717 (1)	18.0637 (9)	17.0094 (8)	20.031 (5)
α (°)	90.00	90.00	75.165 (6)	67.377 (6)°	84.837	73.329 (5)°
β (°)	103.143 (5)	103.098 (3)°	87.153 (6)	83.711 (5)	85.032 (4)°	89.059 (5)
γ (°)	90.00	90.00	69.688 (7)	77.485 (5)	81.250 (5)°	62.217 (5)
V (Å <sup>3</sup> )	4256.7 (4)	4214.9 (3)	2561.4 (3)	2512.4 (2)	3240.3 (3)	3267.5 (19)
Z	4	4	2	2	2	2
T (K)	295	110	100	110	110	293
λ(MoKα) (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71069
Dx (mg.m <sup>-3</sup> )	1.205	1.291	1.265	1.349	1.451	1.485
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.06	0.86	0.17	0.66	0.17	0.63
R(F) <sup>a</sup> , I>2σ(Fo)	0.073	0.061	0.051	0.058	0.064	0.051
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ) <sup>b</sup> , I>2σ(Fo)	0.279	0.176	0.131	0.170	0.193	0.050
S	0.67	0.80	0.65	0.77	0.86	1.10
Rint	0.056	0.069	0.057	0.035	0.032	0.048
θmax (°)	28	27.0	32	32.0	32.2	27.8
h	-16 → 15	-15 → 15	-6 → 14	-6 → 14	-19 → 15	-17 → 17
k	-22 → 25	-25 → 25	-20 → 20	-22 → 22	-17 → 21	-18 → 18
l	-23 → 23	-22 → 16	-29 → 30	-26 → 26	-25 → 23	-26 → 26
Parameters	451	469	640	614	878	103
Measured	27204	29286	21393	21602	26729	27915
Independent	9784	9147	13603	13897	16798	15362
Reflections with I	2471	3197	3781	6659	6413	7191
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-1</sup> )	-0.33	-0.96	-0.29	-1.05	-0.51	-0.33
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-1</sup> )	0.91	1.23	0.38	1.17	0.85	0.61

$$^a R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w(F) = \frac{\sum [w ((F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4)^{1/2}]}{\sum w F_o^2}$$

**Table 2:** Crystal data and structure refinement parameters for **12a**, **19** and **20**

	<b>12a</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
Formula	C <sub>41</sub> H <sub>41</sub> ClN <sub>4</sub> O	C <sub>47</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O	C <sub>98</sub> H <sub>104</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>
f.w. (g.mol <sup>-1</sup> )	641.23	809.29	1489.89
Cryst. Syst.	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 1
a (Å)	11.6162 (5)	15.1802 (6)	9.3472 (3)
b (Å)	17.0136 (8)	15.3480 (6)	12.3055 (6)
c (Å)	18.6513 (9)	18.8248 (7)	19.7616 (9)
α (°)	90.00	90.00	77.563 (3)°
β (°)	92.615 (4)	103.914 (3)°	90.571 (4)°
γ (°)	90.00	90.00	70.589 (3)°
V (Å <sup>3</sup> )	3682.3 (3)	4257.2 (3)	2085.29 (15)
Z	4	4	1
T (K)	295	293	110
λ(MoKα) (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
D <sub>x</sub> (mg.m <sup>-3</sup> )	1.157	1.263	1.186
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.14	0.26	0.07
R(F) <sup>a</sup> , I>2σ(Fo)	0.057	0.039	0.057
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ) <sup>b</sup> , I>2σ(Fo)	0.181	0.124	0.166
S	0.81	0.68	0.91
Rint	0.043	0.040	0.040
θmax (°)	28.0	27.0	27.0
h	-15 → 13	-14 → 19	-11 → 11
k	-22 → 21	-19 → 19	-15 → 15
l	-18 → 24	-23 → 24	-25 → 25
Parameters	425	542	1000
Measured reflections	26700	29817	26654
Independent reflections	8675	9242	15490
Reflections with I > 2.0σ(I)	3336	5662	7986
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-1</sup> )	-0.32	-0.53	-0.25
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-1</sup> )	0.70	0.45	0.82

$$^a R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w(F) = \frac{\sum [w ((F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4)]^{1/2}}{\sum w F_o^2}$$

**Table 3:** Crystal data and structure refinement parameters for [Na]**11**

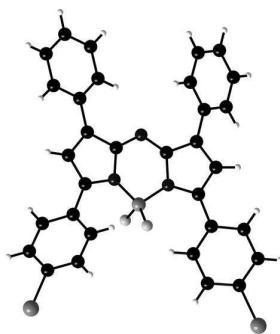
	[Na] <b>11</b>
Formula	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> ClN <sub>6</sub> NaO <sub>5</sub>
f.w. (g.mol <sup>-1</sup> )	747.26
Cryst. Syst.	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1 (No. 2)
a (Å)	10.986 (5)
b (Å)	12.668 (5)
c (Å)	14.858 (5)
α (°)	104.097 (2)
β (°)	106.481 (5)
γ (°)	98.750 (3)
V (Å <sup>3</sup> )	1867.9 (1)
Z	2
T (K)	293
λ(MoKα) (Å)	0.71069
D (g.cm <sup>-3</sup> )	1.267
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.16
R(F) <sup>a</sup> , I>1σ(Fo)	0.086
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ) <sup>b</sup> , I>1σ(Fo)	0.077
S	1.14
Rint	0.061
θmax	24.9°
h	-12 → 12
k	-14 → 14
l	-16 → 17
Parameters	460
Measured reflections	11682
Independent reflections	6410
Reflections with I > 1.0σ(I)	3887
Δρ <sub>min</sub>	-0.42 e Å <sup>-1</sup>
Δρ <sub>max</sub>	0.50 e Å <sup>-1</sup>

$$^a R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w(F) = \frac{\sum [w ((F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4)]^{1/2}}{\sum w F_o^2}$$

**Table 4:** Crystal data and structure refinement parameters for **15**

<b>15</b>	
Formula	$C_{101}H_{124}Cl_2I_4N_4$
f.w. (g.mol <sup>-1</sup> )	1972.54
Cryst. Syst.	XXX
Space group	P-1
a (Å)	13.176 (2)
b (Å)	19.185 (2)
c (Å)	20.555 (2)
$\alpha$ (°)	91.160 (10)
$\beta$ (°)	105.180 (10)
$\gamma$ (°)	100.640 (10) <sup>o</sup>
V (Å <sup>3</sup> )	4915.5 (10)
Z	2
T (K)	110
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) (Å)	0.71073
Dx (mg.m <sup>-3</sup> )	1.333
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.37
R(F) <sup>a</sup> , I>2 $\sigma$ (Fo)	0.058
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ) <sup>b</sup> , I>2 $\sigma$ (Fo)	0.146
S	0.66
Rint	0.076
$\theta$ max (°)	27.0°
h	-16 $\rightarrow$ 15
k	-24 $\rightarrow$ 23
l	-12 $\rightarrow$ 26
Parameters	994
Measured reflections	22538
Independent reflections	15606
Reflections with I > 2.0 $\sigma$ (I)	5207
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-1</sup> )	-1.00
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-1</sup> )	2.03

$$^a R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b R_w(F) = \sum [w ((F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4)]^{1/2}$$

**Table 5:** Crystal data and structure refinement parameters for **51**

	<b>51</b>
Formula	$C_{32}H_{20}BBr_2F_2N_3$
f.w. ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	655.14
Cryst. Syst.	Monoclinic
Space group	$P2_1$
a ( $\text{\AA}$ )	13.8451 (7) $\text{\AA}$
b ( $\text{\AA}$ )	7.3101 (4) $\text{\AA}$
c ( $\text{\AA}$ )	14.6889 (8) $\text{\AA}$
$\alpha$ ( $^\circ$ )	$90^\circ$
$\beta$ ( $^\circ$ )	$114.232$ (5) $^\circ$
$\gamma$ ( $^\circ$ )	$90^\circ$
V ( $\text{\AA}^3$ )	$1355.66$ (13) $\text{\AA}^3$
Z	2
T (K)	$120$ (2) K
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ ( $\text{\AA}$ )	0.71073
D ( $\text{mg.m}^{-3}$ )	1.605
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	3.03
$R(F)^a$ , $I > 2\sigma(F_o)$	0.032
$R_w(F^2)^b$ , $I > 2\sigma(F_o)$	0.065
S	0.92
Rint	0.042
$\theta_{\text{max}}$	$32.0^\circ$
h	$-20 \rightarrow 16$
k	$-10 \rightarrow 9$
l	$-21 \rightarrow 20$
Parameters	361
Measured reflections	11816
Independent reflections	6850
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	5188
$\Delta\rho_{\text{min}}$	$-0.58 \text{ e \AA}^{-1}$
$\Delta\rho_{\text{max}}$	$0.59 \text{ e \AA}^{-1}$

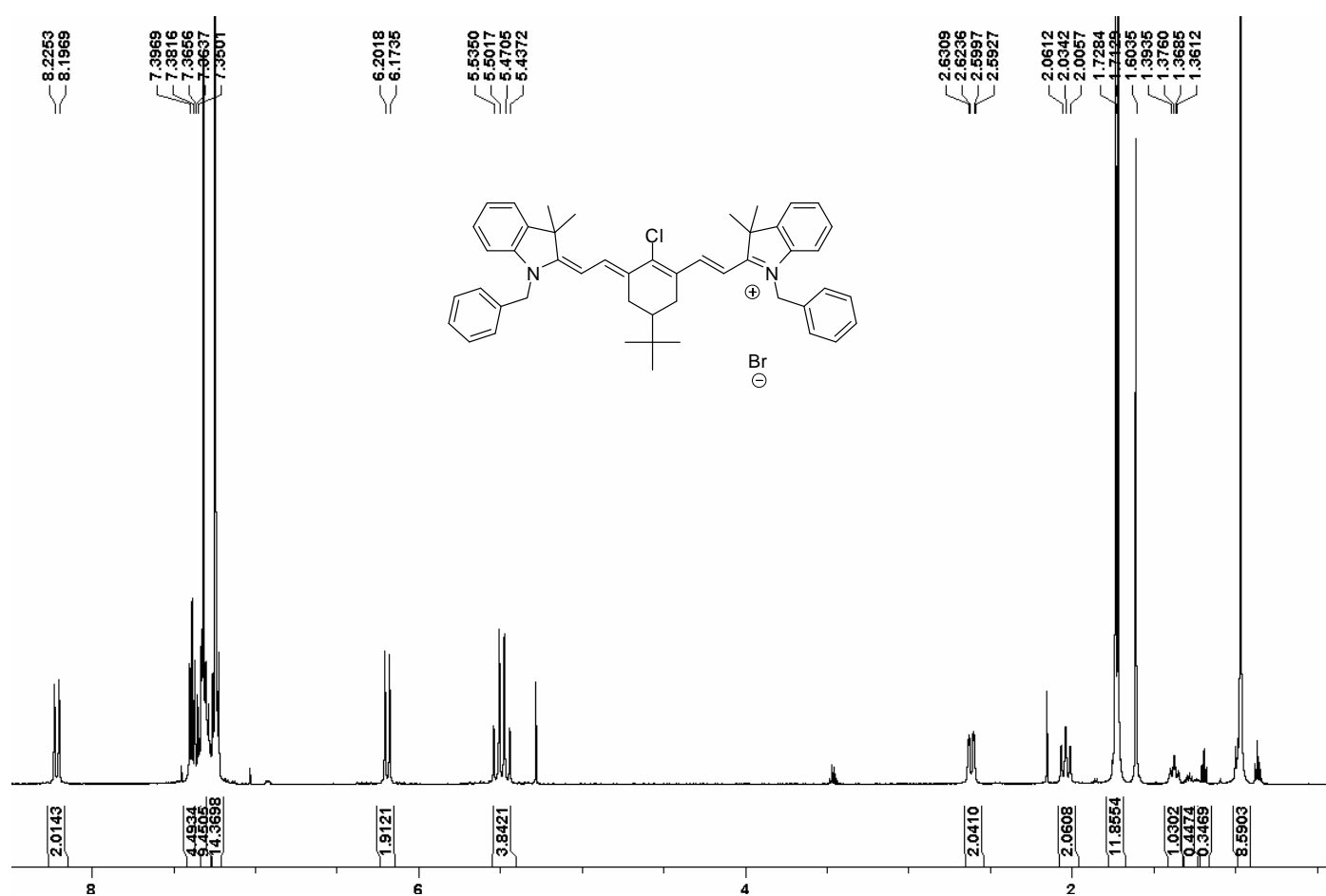
$$^a R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w(F) = \frac{\sum [w ((F_o^2 - F_c^2)^2)]^{1/2}}{\sum w F_o^4}$$



## ANNEXE I

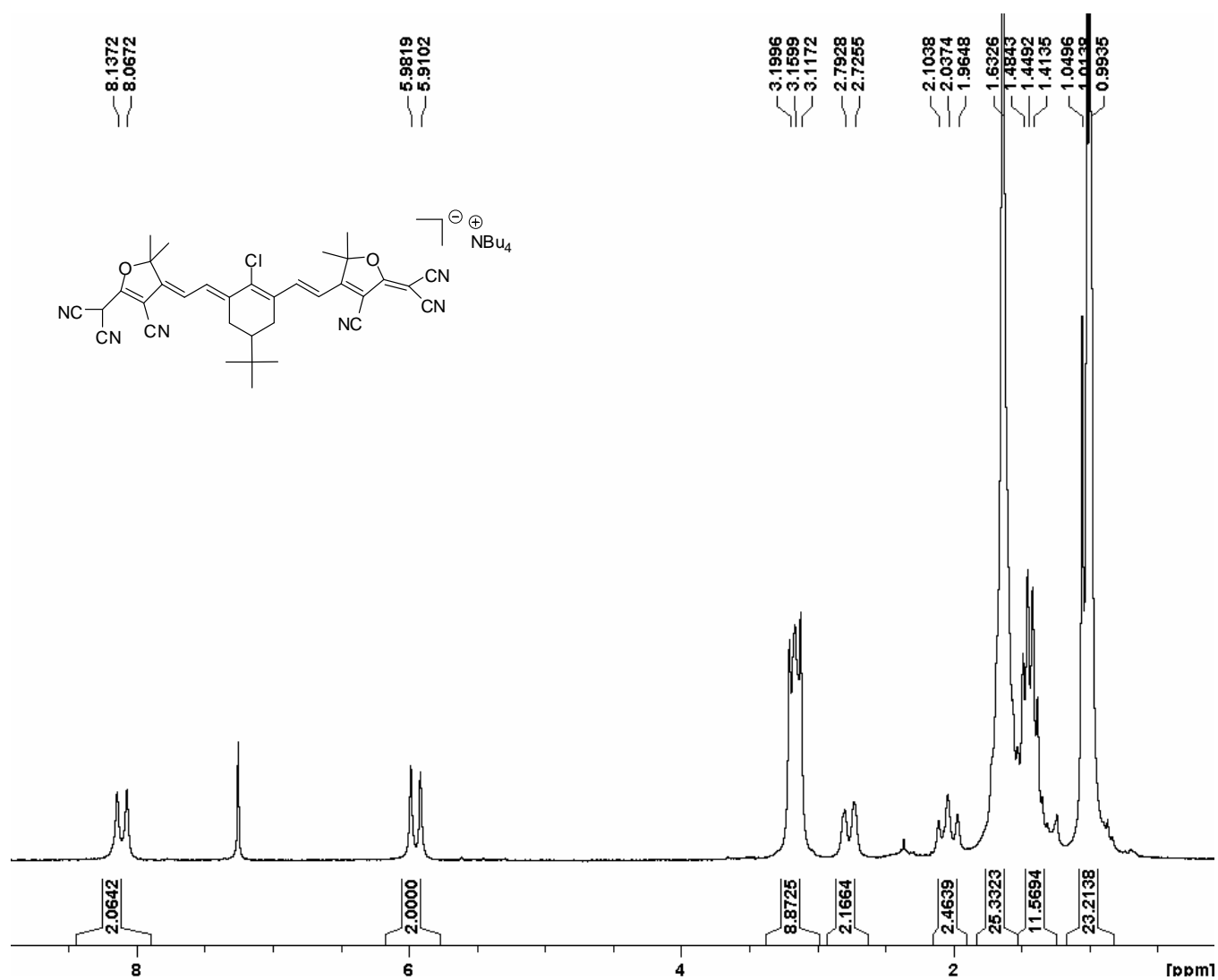
### Spectres RMN $^1\text{H}$ des composés **7a**[Br] et NBu<sub>4</sub>[11]

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spectra of **7a**[Br]



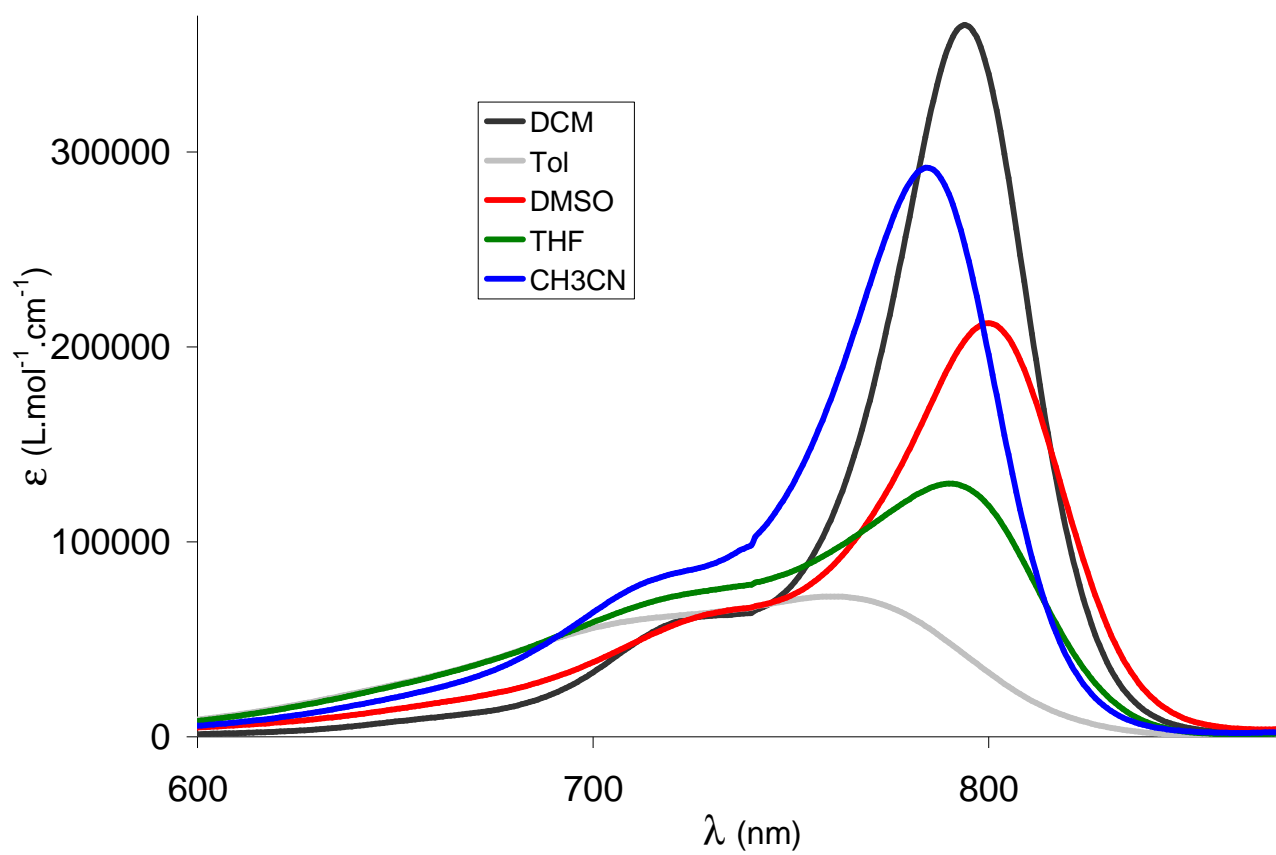
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spectra of NBu<sub>4</sub>[11]





## ANNEXE II

### Solvatochromisme de 7a[Br]

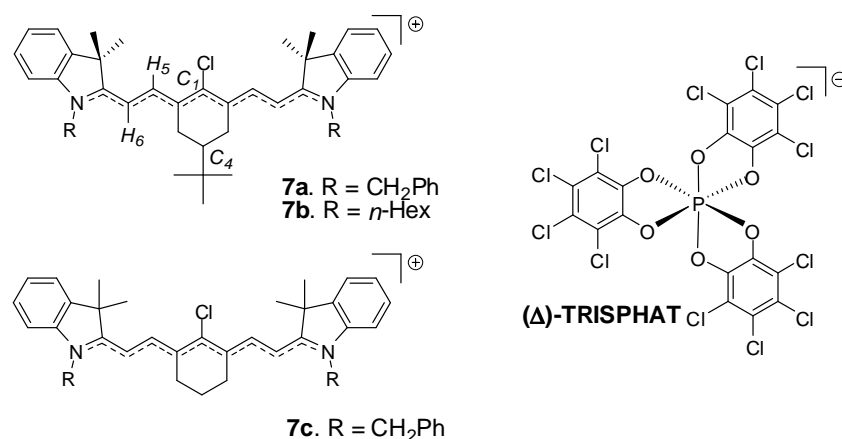




## ANNEXE III

### Interaction supramoléculaire entre une heptaméthine et l'anion TRISPHAT

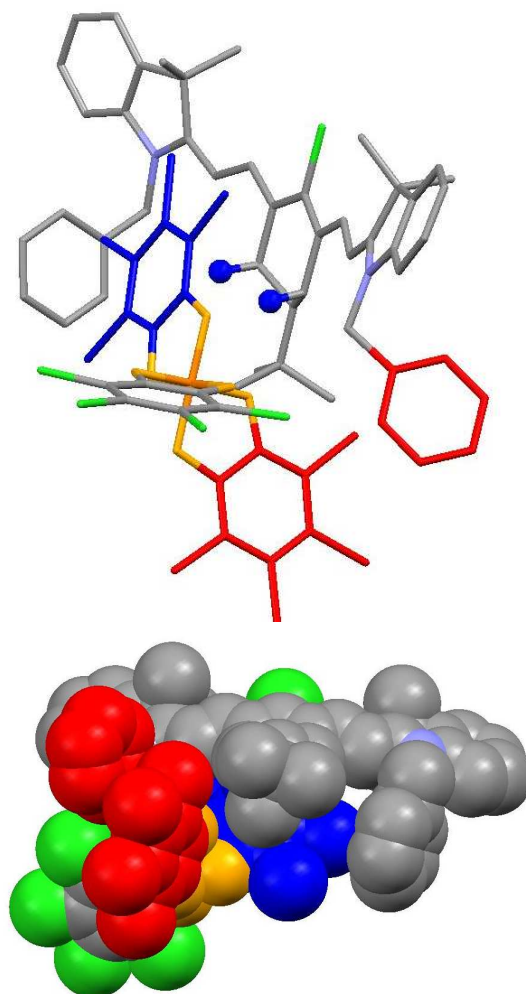
Afin d'augmenter la solubilité de **7a[Br]**, une métathèse d'anion a été réalisée avec du [cyn][ $\Delta$ -TRISPHAT] (ee = 90 %) (Figure 148). L'échange d'anion a été réalisé à TA dans le DCM et le composé a été purifié par chromatographie sur colonne de silice avec le DCM. La paire d'ions formée avec le  $\Delta$ -TRISPHAT présente la particularité de posséder une polarité largement inférieure que son homologue bromé. En effet, la purification des cyanines possédant un contre-ion bromure sur colonne de silice nécessite l'utilisation de méthanol-DCM (5-95) comme éluant.



**Figure 148 : molécules étudiées**

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation de méthanol-DCM. Le groupe d'espace obtenu est centrosymétrique : le cation **7a** a cristallisé sous forme de racémique vrai avec [ $\Delta$ -TRISPHAT] et [ $\Lambda$ -TRISPHAT]. En effet, le [ $\Delta$ -TRISPHAT] utilisé possédait un excès énantiomérique de 90%. Au niveau moléculaire, la cohésion cristalline est assurée par la formation de paires d'ions provenant de deux types d'interactions (Figure 149): (i) les interactions faibles C-H $\cdots\pi$  ( $d \approx 3,1$  Å) entre les H axiaux du cycle central de **7a** et un cycle aromatique du  $\Delta$ -TRISPHAT, représentées en bleu sur la Figure 149 ; (ii) les interactions  $\pi\cdots\pi$  ( $d \approx 5$  Å) entre un benzyl latéral de **7a** et un autre cycle aromatique de  $\Delta$ -TRISPHAT, représentés en rouge sur la Figure 149. Il est intéressant de noter que dans la structure cristallographique, l'anion  $\Delta$ -TRISPHAT et l'anion  $\Lambda$ -TRISPHAT ne s'associent pas avec le même « côté » de la molécule. Une interaction particulière entre l'anion et le cation a donc lieu à l'état solide en raison des formes respectives des deux ions. Par la présence du *tert*-butyl qui fixe la conformation du cycle central du cation, la molécule **7a** possède deux faces non-équivalentes : l'association avec le TRISPHAT a lieu sur la face présentant les H en position équatoriale représentés en bleu sur la

Figure 149. Cette face sera nommée face I dans la suite de l'exposé, par opposition à la face II. Ces deux faces semblent donc être pro-diastéréotopiques, à l'état solide.



**Figure 149 : interaction à l'état solide entre le cation 7a et l'anion TRISPHAT**

Afin de d'étudier les interactions formées en solution, l'étude du composé **[7a][ $\Delta$ -TRISPHAT]** a été réalisée par RMN.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **[7a][ $\Delta$ -TRISPHAT]** dans le  $\text{CDCl}_3$  présente un dédoublement de tous les signaux : par exemple, le doublet du proton vinylique  $\text{H}_6$  se transforme en deux doublets d'intensité égale ( $(\Delta\delta(\text{H}_5) = 0.03 \text{ ppm}, \Delta\delta(\text{H}_6) = 0.06 \text{ ppm}$ , Figure 150). Ce phénomène est également observé sur le spectre  $^{13}\text{C}$ , à l'exception des carbones qui se situent sur le plan de symétrie de la molécule. Par exemple, pour la partie aromatique du spectre  $^{13}\text{C}$ , seul  $\text{C}_1$  (Figure 148) ne présente pas de dédoublement dans le cas de **[7a][ $\Delta$ -TRISPHAT]** (partie grisée du spectre représenté Figure 151). La molécule semble donc être dissymétrique en solution, à l'image de ce qui est observé à l'état solide.

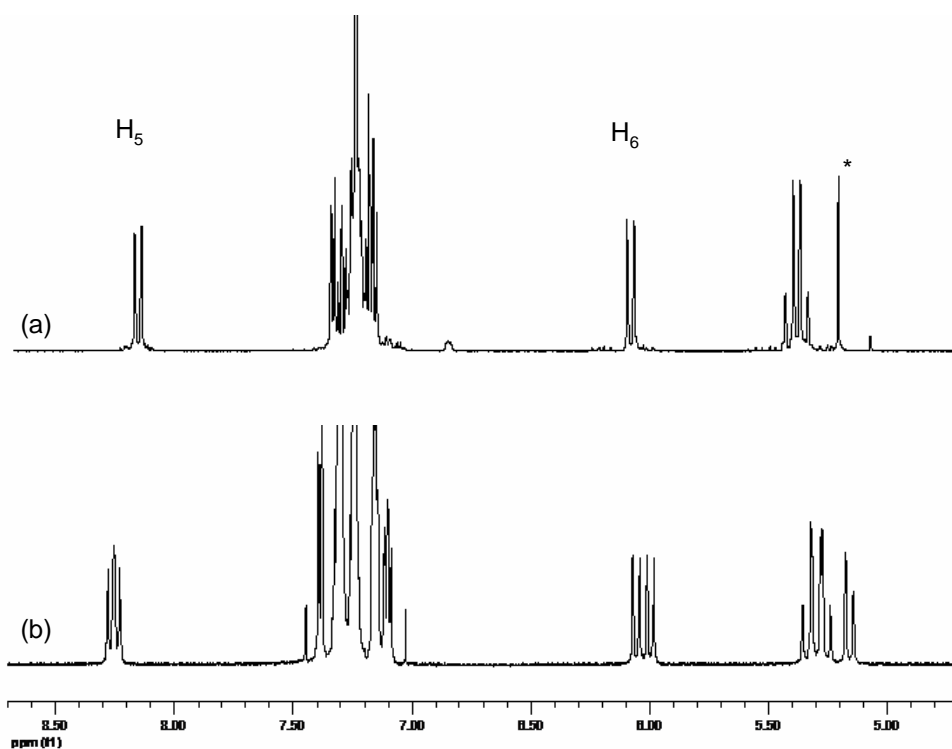


Figure 150 : spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TA, 500 MHz) de  $[7a][\text{Br}]$  (en haut) et  $[7a][\Delta\text{-TRISPHAT}]$  (en bas)

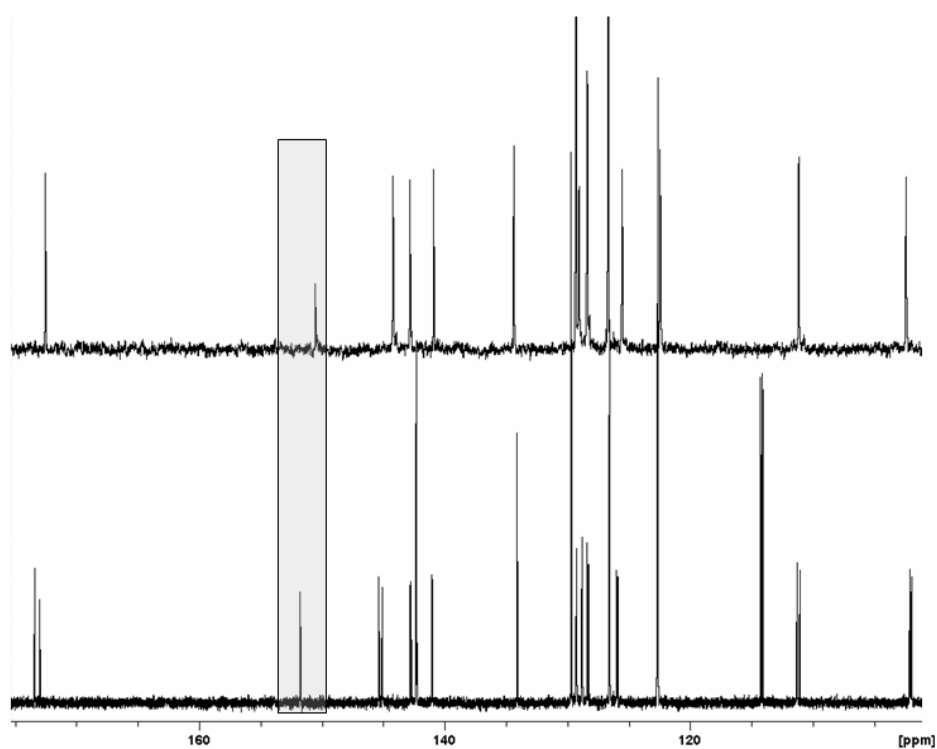
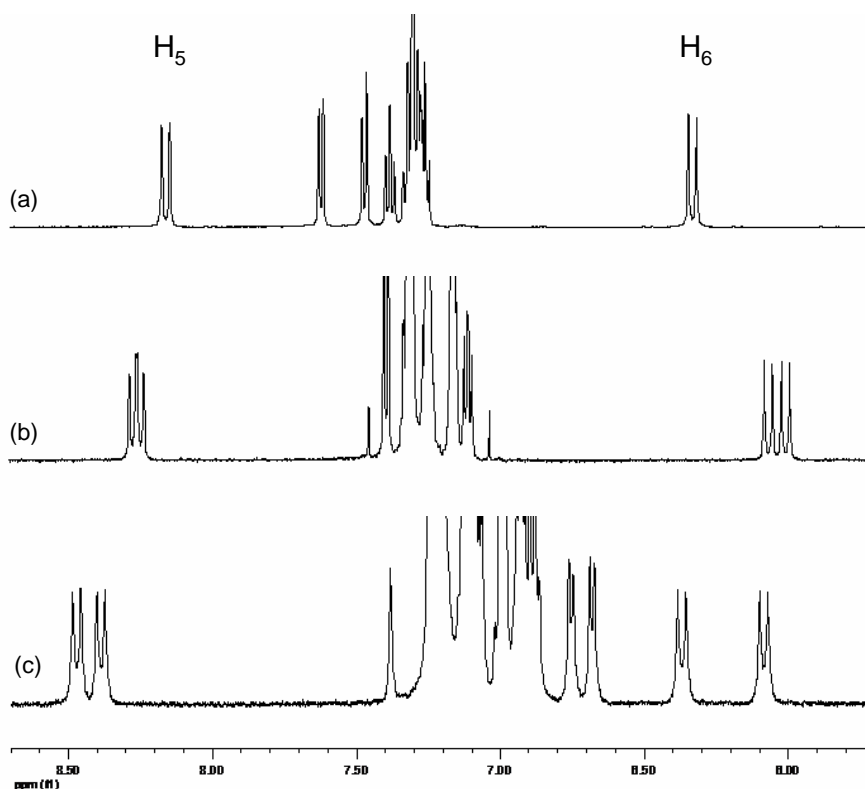


Figure 151 : spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TA, 50.32 MHz) de  $[7a][\text{Br}]$  (en haut) et  $[7a][\Delta\text{-TRISPHAT}]$  (en bas)

L'influence du solvant sur l'association entre les ions a également été examinée. L'amplitude du dédoublement augmente fortement dans les solvants non-dissociants comme le benzène- $d_6$  ( $\Delta\delta(H_5) = 0.09$  ppm,  $\Delta\delta(H_6) = 0.29$  ppm) alors qu'il est nul dans le DMSO- $d_6$ , qui est un solvant fortement dissociant (Figure 152). Ces résultats indiquent qu'une association particulière a lieu en solution entre **7a** et  $\Delta$ -TRISPHAT. Le caractère dissociant ou non-dissociant du solvant permet de favoriser ou de défavoriser la formation de la paire d'ions.



Figure

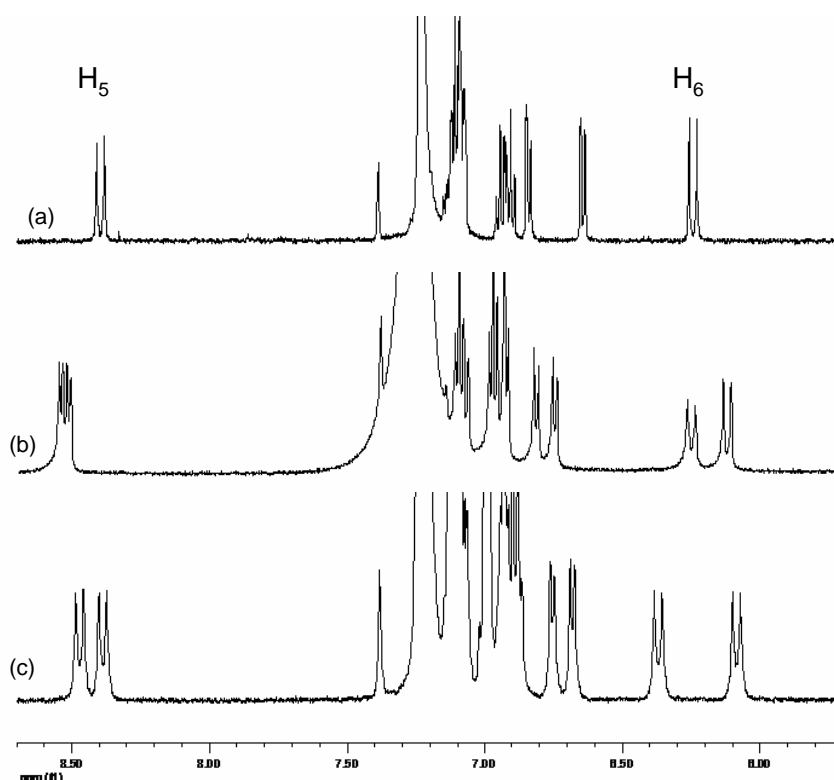
152 :

région aromatique des spectres RMN  $^1\text{H}$  (TA, 500 MHz) de  $[7a][\Delta\text{-TRISPHAT}]$  dans le DMSO- $d_6$  (en haut), le  $\text{CDCl}_3$  (au milieu), le benzène- $d_6$  (en bas)

Afin d'étudier l'association supramoléculaire entre les deux ions, l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée.

Tout d'abord, l'influence des substituants latéraux a été examinée. L'heptaméthine **7b** (Figure 148), portant des chaînes hexyl à la place des groupements benzyles présente également une différenciation des signaux avec le  $\Delta$ -TRISPHAT. Cependant le dédoublement des protons vinyliques est moins prononcé dans le benzène- $d_6$  ( $\Delta\delta(H_5) = 0.03$  ppm,  $\Delta\delta(H_6) = 0.13$  ppm, Figure 153, spectre b) et n'est quasiment pas observé dans le  $\text{CDCl}_3$ . Dans ce cas, l'association est peu observée en solution, ce qui souligne que les groupements benzyles encombrants jouent un rôle mais que ces derniers ne sont pas la raison principale de l'interaction particulière.

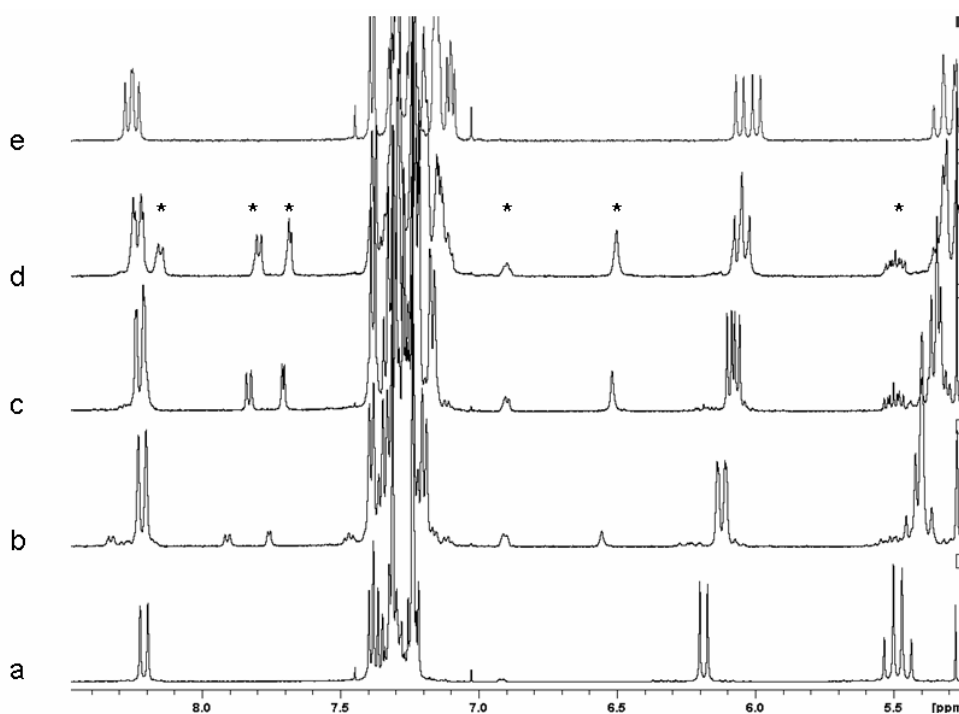
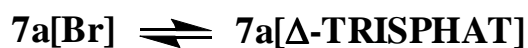
Ensuite, l'influence du fragment *tert*-butyl en position C<sub>4</sub> a été examinée. L'association a également lieu avec le composé **7c** (qui possède des groupements benzyl latéraux mais pas de groupement *tert*-butyl) comme cela est suggéré en chromatographie. Cependant, aucun dédoublement n'est observé en RMN, même dans les solvants non-dissociants (Figure 153). Par la présence du *tert*-butyl qui fixe la conformation du cycle central du cation, la molécule **7a** (respectivement **7b**) possède deux faces non-équivalentes. Le  $\Delta$ -TRISPHAT effectue donc une reconnaissance préférentielle d'une des deux faces, ce qui est à l'origine du dédoublement des signaux observé en RMN. En effet, dans la molécule **7c**, les faces I et II sont équivalentes en raison de l'absence de *tert*-butyl. Le spectre RMN de **7c**[ $\Delta$ -TRISPHAT] est donc symétrique. Ces deux observations montrent le rôle crucial joué par le *tert*-butyl qui amène une différenciation des deux faces de la molécule et souligne également le rôle des substituants latéraux.



**Figure 153 : région aromatique des spectres RMN <sup>1</sup>H (benzène-*d*<sub>6</sub>, TA, 500 MHz) des paires d'ions formées avec  $\Delta$ -TRISPHAT avec **7a** (en bas), **7b** (au milieu), **7c** (en haut)**

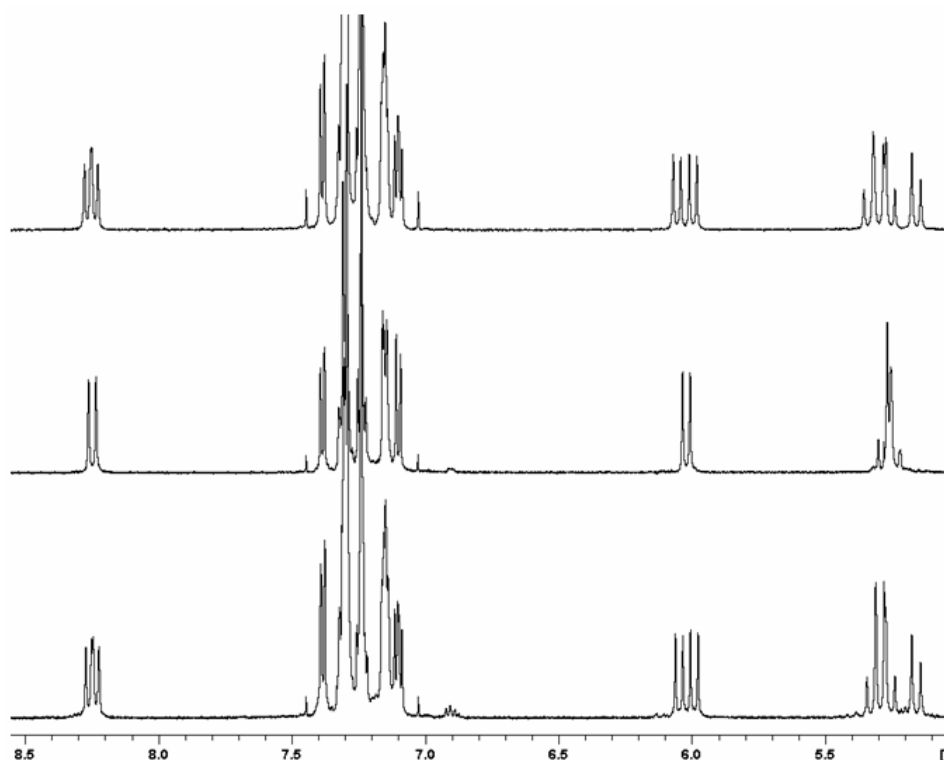
Ensuite, les spectres RMN de **7a**[Br] en présence de quantités croissantes de [cyn][ $\Delta$ -TRISPHAT] ont été réalisés (Figure 154). Il apparaît que les déplacements chimiques se décalent progressivement : il y a un équilibre rapide entre les deux espèces en solution (**7a**[Br] et **7a**[ $\Delta$ -TRISPHAT]) et le signal observé est un signal moyen pondéré par la fraction molaire des différentes espèces.





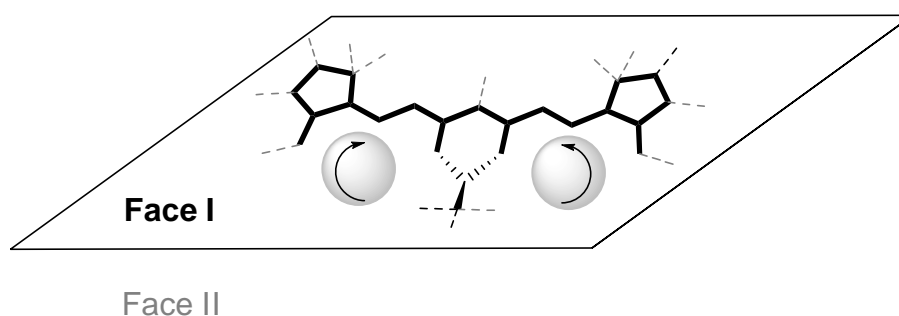
**Figure 154 : région aromatique des spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TA, 500 MHz) de  $7a[\text{Br}]$  avec des incréments de  $[\text{cyn}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$  a : 0 eq., b : 0.25 eq., c : 0.5 eq., d : 0.75 eq. e : 1 eq. (les signaux relatifs au cynchonidinium sont repérés par \*)**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $7a[\Delta\text{-TRISPHAT}]$  ainsi que celui de  $7a$  en présence de **TRISPHAT** racémique ont été obtenus (Figure 155). Alors que le spectre obtenu avec le deuxième énantiomère du contre-ion ( $\Lambda\text{-TRISPHAT}$ , ee = 86%) présente un dédoublement similaire à celui observé avec  $\Delta\text{-TRISPHAT}$ , le spectre enregistré en présence du mélange racémique de **TRISPHAT** est totalement symétrique (comme dans le cas de  $7a[\text{Br}]$ ). Ce phénomène est également observé dans le cas du spectre  $^{13}\text{C}$ .



**Figure 155:** région aromatique des spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TA, 500 MHz) de  $[7a][\Delta\text{-TRISPHAT}]$  (en haut),  $2[7a][\Delta\text{-TRISPHAT}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$  (au milieu),  $[7a][\Delta\text{-TRISPHAT}]$  (en bas)

L'expérience effectuée en présence des deux énantiomères de **TRISPHAT**, ainsi que l'analyse de la structure cristallographique, montre qu'un énantiomère de **TRISPHAT** reconnaît préférentiellement un « côté » de la molécule, en raison de sa structure hélicoïdale de l'anion. La présence des groupements alkyles des indolénines de part et d'autre du cycle cyclohexényl central définit deux cavités images miroirs l'une de l'autre et qui possèdent donc leur hélicité propre : chacune de ces deux cavités pourra être le siège d'un phénomène de reconnaissance moléculaire avec un énantiomère du **TRISPHAT** ou avec l'autre (Figure 156). Il faut cependant garder à l'esprit que la molécule **7a** présente un plan de symétrie et n'est donc pas chirale.



**Figure 156 :** schéma simplifié modélisant l'interaction entre l'anion et le cation

Dans le cas où **7a** est associé avec un contre-ion énantiopur, une seule paire d'ions est formée, représentée sur la Figure 157 à gauche pour  $\Delta$ -**TRISPHAT**. Dans ce cas, tous les protons a-d sont non équivalents : le spectre RMN est composé d'un signal par proton.

Dans le cas où **7a** est associé avec les deux énantiomères de **TRISPHAT**, deux molécules sont présentes en solution, ce sont les deux molécules représentées Figure 157. Cependant, les deux énantiomères du **TRISPHAT** sont en échange rapide en solution comme le suggère l'expérience avec l'ajout graduel de  $\Delta$ -**TRISPHAT** (Figure 154).



Il en résulte que les protons notés  $H_a$  et  $H_d$  (Figure 157) ont le même déplacement chimique. En effet, comme les deux molécules sont en équilibre rapide, le déplacement chimique  $\delta_a$  de  $H_a$  s'exprime en fonction du déplacement chimique  $\delta_{a\Delta}$  de  $H_a$  dans la paire formée avec  $\Delta$ -**TRISPHAT**, de son déplacement chimique  $\delta_{a\Lambda}$  dans la paire formée avec  $\Lambda$ -**TRISPHAT** et des fractions molaires respectives des deux paires d'ions  $x$  et  $y$ .

$$\delta_a = x \delta_{a\Delta} + y \delta_{a\Lambda} \text{ et } \delta_d = y \delta_{d\Delta} + x \delta_{d\Lambda}$$

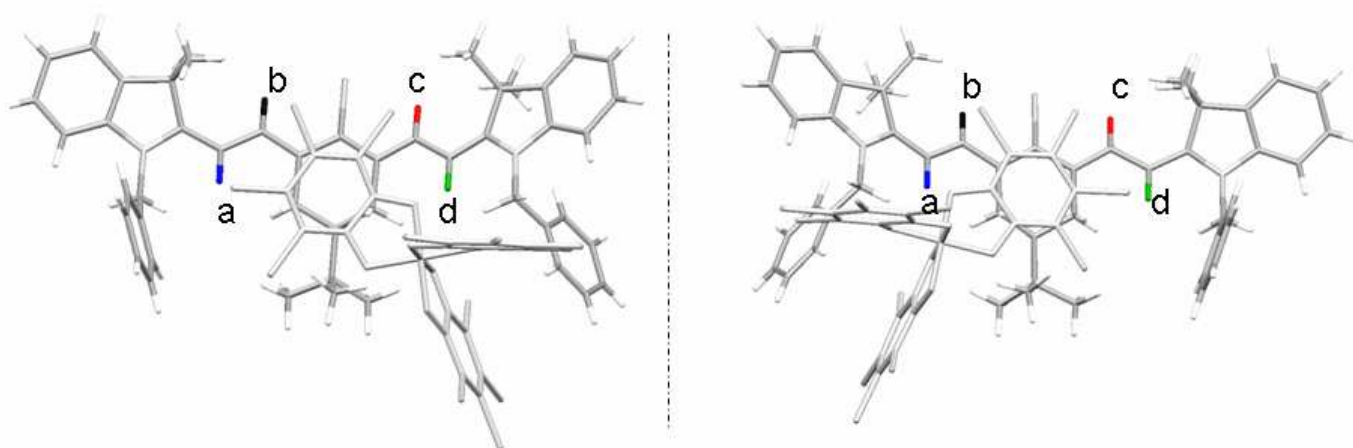
Or, comme les deux paires d'ions sont énantiomères et que le mélange est racémique ( $x = 0,5$ ):

$$\delta_{a\Delta} = \delta_{d\Lambda} \text{ et } \delta_{a\Lambda} = \delta_{d\Delta}$$

C'est-à-dire :

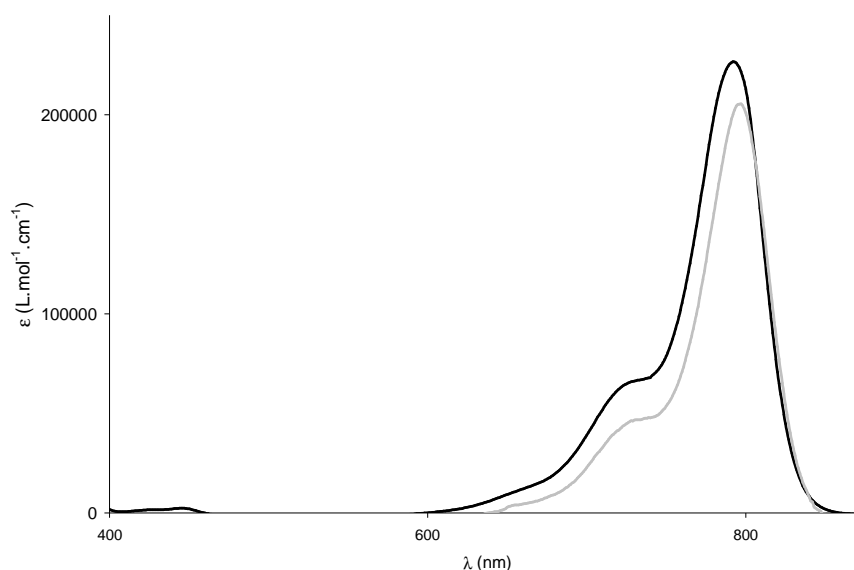
$$\delta_a = \delta_d$$

Il en va de même avec  $H_b$  et  $H_c$ . Le spectre du mélange racémique est donc symétrique.



**Figure 157 : Interactions entre 7a et les deux énantiomères de TRISPHAT**

Il est important de noter que les propriétés optiques des composés restent inchangées, quelque soit le type d'interaction formée. En effet, les propriétés optiques typiques des cyanines (bande d'absorption intense à 790 nm) sont conservées dans tous les cas : [7a][ $\Delta$ -TRISPHAT] et [7c][ $\Delta$ -TRISPHAT] possèdent des spectres d'absorption identiques dans le DCM et dans le toluène, comme représenté sur la Figure 158. La molécule n'est donc pas dissymétrique du fait de la localisation de la charge.



**Figure 158 : spectres d'absorption des composés [7a][ $\Delta$ -TRISPHAT] (trait noir), [7c][ $\Delta$ -TRISPHAT] (trait gris) dans le toluène**

Une interaction supramoléculaire a donc lieu dans les solvants non-dissociants et à l'état solide entre certaines heptaméthines cationiques et l'anion TRISPHAT. Dans le cas où l'heptaméthine étudiée présente deux faces non équivalentes et que le TRISPHAT est énantiomériquement enrichi, cette interaction permet une différenciation magnétique des protons et des carbones de la molécule mis en évidence par RMN. Cette interaction particulière laisse intactes les propriétés optiques des cyanines.



## ANNEXE IV

### Liste des publications

[1] P.-A. Bouit, G. Wetzel, G. Berginc, B. Loiseaux, L. Toupet, P. Feneyrou, Y. Bretonniere, K. Kamada, O. Maury, C. Andraud, *Chem. Mat.* **2007**, 19, 22, 5325-5335.  
Near IR Nonlinear Absorbing Chromophores with Optical Limiting Properties at Telecommunication Wavelengths.

[2] P.-A. Bouit, G. Wetzel, P. Feneyrou, Y. Bretonniere, K. Kamada, O. Maury, C. Andraud, *Proceeding SPIE – The International Society for Optical Engineering* - **2008**, 6891, 689103-689103-9.  
Near IR Two Photon Absorption of Cyanines Dyes: application to optical Power Limiting at Telecommunication Wavelengths.

[3] P.-A. Bouit, E. Di Piazza, S. Rigaut, B. Le Guennic, C. Aronica, L. Toupet, C. Andraud, O. Maury, *Org. Lett.* **2008**, 10, 19, 4159 - 4162.  
Stable NIR anionic polymethine dyes: structure, photophysical and redox properties.

[4] P.-A. Bouit, Berginc, L. Toupet, P. Feneyrou, K. Kamada, O. Maury, C. Andraud, *Adv. Mat.*, accepté.  
Two photon absorption properties of functionalized-BODIPY dyes in the near infrared spectral range up to telecommunication wavelengths.